Chemie.

Über den Mechanismus der Ketonbildung aus Karbonsäuren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades bei

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Peter Paschke

aus Breslau.

Breslau 1939.

Buchdruckerei Richard Mayr, Würzburg.

Referent: Dozent Dr. habil. Dipl.ing. O. Neunhöffer
Korreferent: Professor Dr. W. Hückel

Examen rigorosum: 7. Dezember 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

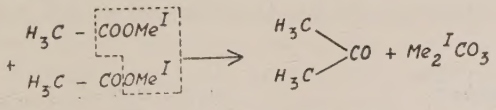
Theoretischer Teil.

I. Einleitung.

Durch die Wärmezersetzung von Salzen organischer Säuren entstehen Ketone. So bildet sich bei der trockenen Destillation von Acetaten, zum Beispiel von Calziumacetat, Aceton und Calziumkarbonat. Die Umsetzung von Calziumacetat verläuft fast quantitativ; etwa auftretende Nebenprodukte bilden sich nach Godwin und Sterne[1]) sekundär durch Zersetzung der Acetondämpfe.

Eine Reihe, vielfach technisch verwerteter, Verfahren geht zur Darstellung der Ketone von den freien Säuren aus. Man leitet deren Dämpfe bei hohen Temperaturen über Karbonate, Oxyde oder Salze[2]), die die Ketonbildung katalysieren. So schickt man beispielsweise nach A. Maihle[3]) die Dämpfe der Essigsäure bei etwa 440° C über gefälltes und getrocknetes Zinkoxyd und gelangt so unmittelbar zum Aceton. E. R. Squibb[4]), der erste, der diese Umsetzung näher untersuchte, leitete Essigsäuredämpfe über Bariumacetat oder Bariumkarbonat, wobei er mit guter Ausbeute Aceton erhielt. Hierbei sollen sich zwischendurch am Katalysator die Salze der übergeleiteten Säure bilden, welche dann bei der hohen Temperatur zersetzt werden. Es wären also auch diese Verfahren auf die thermische Zersetzung der Salze von organischen Säuren zurückzuführen.

Im allgemeinen wurde bisher die thermische Zersetzung der Salze als die Abspaltung eines Moleküls Metallkarbonat aus zwei Molekülen der Salze beschrieben. Die verbleibenden Reste sollen dann das Keton bilden:



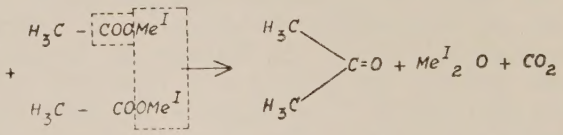
1) L. F. Godwin und E. T. Sterne: Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 240 (1920).

2) G. Bugge: Industrie der Holzdestillationsprodukte (Technische Fortschrittsberichte) S. 139 bis 145 (1927).

3) A. Maihle: Chem. Ztg. 33, 242 (1909).

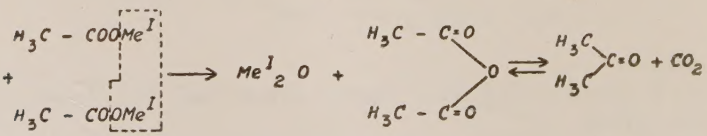
4) E. R. Squibb: Journ. Am. Soc. 17, 187 (1895).

Diese Formulierung dürfte den eigentlichen Verlauf der Reaktion nicht richtig darstellen. Es ist kaum anzunehmen, daß Metallkarbonat als ganzes Molekül abgespalten wird. Daß der Vorgang der thermischen Zersetzung nicht einfach als Karbonat-Austritt angesehen werden kann, glaubte W. Krönig[5]) an dem Beispiel des Magnesiumacetates zeigen zu können. Dieses zersetzt sich bereits bei 360° C zu Aceton, Kohlendioxyd und Magnesiumoxyd. Nach der Ansicht von Krönig kann sich nicht zuerst Magnesiumkarbonat gebildet haben, das dann seinerseits weiter zu Magnesiumoxyd und Kohlendioxyd zerfallen ist; denn der Zerfall von Magnesiumkarbonat zu Magnesiumoxyd und Kohlendioxyd findet erst über 450° C statt. Krönig formte die Zersetzungsgleichung derart, daß nicht ein Molekül Karbonat, sondern je ein Molekül Kohlendioxyd und Metalloxyd aus zwei Molekülen Metallsalz austreten. Unter Umständen könnten dann die beiden Reaktionsprodukte in zweiter Umsetzung das Karbonat bilden; dieses ist aber nicht der zuerst entstehende Stoff.



Wie im einzelnen und in welcher Reihenfolge die Abspaltung des Metalloxyds und des Kohlendioxydes vor sich geht, wurde auch von Krönig nicht erklärt.

Bamberger[6]) versuchte, die Darstellung von Aceton bei der trockenen Destillation von Calziumacetat dadurch zu erklären, daß er annahm: das Salz zersetzt sich zuerst zu Metalloxyd und Säureanhydrid, welches — vielleicht durch das Metalloxyd katalysiert — in Aceton und Kohlendioxyd weiter zerfällt. Er hat auch beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid im Bombenrohr auf 250 bis 300° C geringe Mengen Aceton erhalten. Die Geringfügigkeit seiner Acetonausbeute erklärt er mit der Umkehrbarkeit des Anhydridzerfalls.



5) W. Krönig: Z. ang. Chem. 37, 667 (1924) und Abh. zur Kenntnis der Kohle 7, 125.

6) E. Bamberger: Ber. 43, 3517 (1910).

Gegen diese Umkehrbarkeit führt Krönig sein Beispiel des Magnesiumacetates an. Kohlendioxyd wird hier nicht durch das Metalloxyd als Karbonat gebunden und so aus dem Gleichgewicht entfernt, wie es zum Beispiel beim Calzium- und Bariumacetat der Fall ist, bei denen man Bambergers Erklärung aufrecht erhalten könnte. Es bleibt im Reaktionssystem erhalten und müßte die Ausbeute an Aceton herabsetzen, was nicht der Fall ist. Als beweiskräftigsten Gegengrund führte Krönig auch die Tatsache an, daß bei der thermischen Zersetzung von Acetaten, wie sie in der Technik öfters angewendet wird, überhitzter Wasserdampf in das Umsetzungsgefäß eingeblasen wird, wodurch sich die Ausbeute an Aceton erhöht. Der Wasserdampf müßte nach Bamberger das zwischendurch gebildete Anhydrid zersetzen, man müßte weniger Aceton, dafür aber Essigsäure im Destillat erhalten, was nicht der Fall ist.

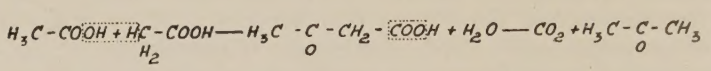
Der Vorgang der thermischen Zersetzung ist durch die Gleichung von Krönig keineswegs vollständig wiedergegeben. Mit dieser Gleichung wird auch nicht auf die Eigenart der verschiedenen Säuren bei der Zersetzungsreaktion eingegangen. Es ergibt sich nämlich, daß der Bindungszustand des der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatoms einen entscheidenden Einfluß auf die Ketonbildung hat. So beobachteten Farmer und Kracovski[7]), daß $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-Tetramethyl-adipinsäure bei der Destillation kein cyklisches Keton bildet. Unter Wasserabspaltung gelangt man dabei nur zu dem Anhydrid. Adipinsäure gibt unter denselben Bedingungen ohne weiteres Cyklopetanon. Von O. Neunhöffer und A. Brilka[8]) wurde festgestellt, daß die thermische Zersetzung der Salze der Trimethylessigsäure nicht zu dem erwarteten Hexamethyl-aceton führt. Es entstehen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe. Die Salze der Essigsäure oder der Propionsäure bilden dagegen bei der thermischen Zersetzung die Ketone: Aceton oder Diäthylketon. Offenbar sind die am α-Kohlenstoffatom stehenden Wasserstoffatome für die Bildung eines Ketones wesentlich; fehlen sie, so bildet sich kein Keton. Die Allgemeingültigkeit dieses Satzes wird durch die Tatsache eingeschränkt, daß bei der Destillation der Salze aromatischer Säuren, in denen ja auch ein tertiäres α-Kohlenstoffatom vorliegt, trotzdem Ketone entstehen. Doch hier liegt, wie später noch begründet werden soll, eine Sonderstellung der aromatischen Karbonsäuren vor. Es bleibt die Feststellung, daß im allgemeinen eine Ketonbildung nur eintreten kann, wenn das α-Kohlenstoffatom ein primäres oder vielleicht ein sekundäres ist, und daß bei einem tertiären α-Kohlenstoffatom andere Zersetzungsreaktionen auftreten.

---

7) E. H. Farmer und J. Kracovski: Journ. Chem. Soc. 129, 680 (1927).

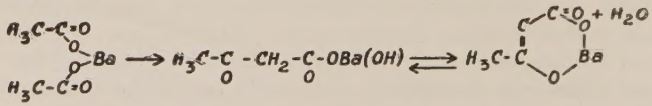
8) O. Neunhöffer und A. Brilka: Unveröffentlichte Staatsexamensarbeit von A. Brilka.

Diese Tatsachen werden durch die folgende Formulierung der thermischen Zersetzung, die in dieser Arbeit bewiesen werden konnte, erklärt. Man kann annehmen, daß die Reaktion in zwei Stufen verläuft: bei der ersten Stufe wird eine β-Ketosäure gebildet, die in der zweiten, zweifellos sehr rasch verlaufenden, Stufe dekarboxyliert wird. Zum Beispiel bei Formulierung mit der freien Essigsäure:



Dieser Reaktionsverlauf weist in seinem ersten Teil eine gewisse Ähnlichkeit mit dem bei der Acetessigester-Kondensation auf. Auch dort ist eine Kondensation nur möglich, wenn an dem α-Kohlenstoffatom mindestens noch ein, nach Wislicenus[9]) sogar noch zwei, freie Wasserstoffatome stehen. Die Lockerung der Wasserstoffatome würde hier nicht durch alkalische Kondensationsmittel, sondern durch die aufgewendete Wärmeenergie bewirkt werden.

Bei der obigen Gleichung sind als reagierende Stoffe nicht die Salze, sondern die freien Säuren angegeben, bei denen der geschilderte Reaktionsverlauf ohne weiteres auf der Hand liegt. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, sind wir berechtigt, die freien Säuren als reagierende Stoffe anzusehen. Die Formulierung der thermischen Zersetzung der reinen Salze ist etwas schwieriger. Die erste Stufe der Reaktion würde zu einem basischen Salz der β-Ketosäure führen, das dann unter Bildung eines Enolsalzes Wasser abspalten könnte.



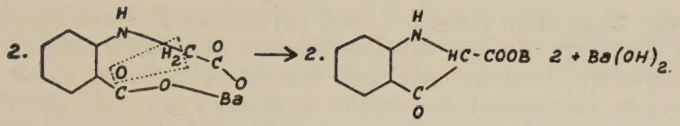
Eine weitere Dekarboxylierung wäre ohne das Vorhandensein von Wasser unmöglich. In der Tat hat es sich herausgestellt, daß durch die Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Wassers die Reaktion in eine andere Richtung gedrängt wird.

Ein Hinweis für den geschilderten Umsetzungsverlauf ist die Bildung von indoxylsaurem Barium bei der trockenen Destillation des Bariumsalzes der Phenylglycin-o-karbonsäure mit einem Überschuß von Bariumoxyd[10]). In diesem Falle ist es möglich, das Zwischenprodukt, das β-ketosaure Bariumsalz, zu isolieren.

---

9) W. Wislicenus: Ber. 20, 2932 (1887).

10) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D.R.P. 85071, Frdl. 4, 1032.



Eine entsprechende Möglichkeit besteht bei der Alkalischmelze der Thiosalicylsäure-S-essigsäure[11]), bei der oxythionaphten-2-karbonsaures Alkali isoliert werden kann. Diese beiden Beispiele könnten allerdings Ausnahmen darstellen, die in der Natur der sich bildenden kondensierten Ringsysteme möglicherweise begründet sind. In der vorliegenden Arbeit konnte unter anderem der Beweis für den angenommenen Reaktionsverlauf auch an reinen Kohlenstoffsäuren erbracht werden.

II. Zersetzung von Salzen organischer Säuren.

1. Zersetzung unter verschiedenen Bedingungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Bedingungen untersucht, bei denen die Möglichkeit einer Isolierung der Zwischenprodukte bestehen könnten. Dabei mußten die Temperaturen der Zersetzungsreaktionen bestimmt werden. Ferner mußte festgestellt werden, welchen Einfluß Alkalien auf die Zersetzungstemperaturen haben. Denn es war von vornherein klar, daß eine Isolierung von so unbeständigen Verbindungen, wie es die Salze von β-Ketosäuren sind, nur bei möglichst tiefen Temperaturen zu erreichen sein würde.

Außer den Bariumsalzen der schon erwähnten Dikarbonsäuren: der Phenylglycin-o-karbonsäure und der Thiosalicyl-S-essigsäure, wurden die Bariumsalze der Adipinsäure und der Hydrozimt-o-karbonsäure zersetzt, die ja auch bei der Kondensation zu einem inneren Ringschluß führen müssen. Weiter wurde Bariumacetat der trockenen Destillation unterworfen.

Es wurden deshalb die Bariumsalze der erwähnten Säuren fast ausschließlich untersucht, weil sich diese bei niedrigeren Temperaturen als die übrigen Metallsalze, z. B. Calziumsalze, zersetzen. Nur die Lithiumsalze zersetzen sich bei noch tieferen Temperaturen. Demgemäß ergeben die Barium- und Lithiumsalze bessere Ausbeuten an den entsprechenden Ketonen als die anderen Salze der Karbonsäuren[5]). Beispielsweise erhält man bei der Zersetzung von Bariumadipinat eine Ausbeute an Cyklopentanon von 84,5% der Theorie, während man bei der Zersetzung des Calziumsalzes nach Ruzicka[12]) nur eine Ausbeute von 63,5% der Theorie erhält.

---

11) P. Friedländer: Ann. 351, 405 (1906).

12) L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz u. M. Stoll: Helv. 9, 505 (1926).

In der folgenden Tabelle 1 sind einmal die Zersetzungstemperaturen festgelegt, die bei der Destillation von Bariumadipinat unter verschiedenen Bedingungen und mit verschiedenen Zusätzen an alkalischen Kondensationsmitteln gewonnen wurden. Es fällt die Tatsache auf, daß das völlig wasserfreie und auf das schärfste getrocknete reine Bariumadipinat die höchste Zersetzungstemperatur aufweist. Gewöhnlich getrocknetes Bariumadipinat, das noch etwas anhaftendes Feuchtigkeitswasser enthält, hat eine um über 100° C tiefere Zersetzungstemperatur. Eine noch tiefere Zersetzungstemperatur wird bei der Destillation eines Gemisches von Bariumadipinat und freier Adipinsäure erreicht. Diese Destillationsbedingung entspricht der gebräuchlichen Darstellungsart von cyklischen Ketonen, wie sie beispielsweise Ruzicka[12]) und J. Vogel[13]) und Vavon und Aziche[13a]) anwendeten, die die in Frage kommenden Dikarbonsäuren mit einem Zusatz von Bariumhydroxyd, Calziumhydroxyd, Ferrooxyd, Eisen oder Thoriumoxyd destillierten.

Auf den Einfluß von Wasser auf die Zersetzungsreaktion werde ich später zurückkommen.

Tabelle 1.

Zersetzung von Bariumadipinat unter verschiedenen Bedingungen.

Destillationsbedingungen	Zers.-Temp.	Zusammensetzung des Destillats	des Rückstandes
Adipinsäure + $Ba(OH)_2$	ca. 260°	Cyklopentanon Wasser	$BaCO_3$
Adipinsäure + Bariumadipinat	ca. 260°	dto.	dto.
Bariumadipinat gew. getrock. (+ Feuchtigkeitswasser)	ca. 200°	Cyklopentanon	dto.
Bariumadipinat scharf getrock. (bei 250° C)	430°	Cyklopentanon Cyklopenten	$BaCO_3$ Kohle
Bariumadipinat + BaO	320°	Cyklopenten	dto.
Bariumadipinat + $Ba(OH)_2$ (entw.)	345°	wahrscheinlich Cyklopentanol	$BaCO_3$ rosa gef. Rst.
Bariumadipinat + KOH (entw.)	180°	and. Spaltungsprod. (keine Ringschl. Prod.)*)	Karbonat.

*) Wahrscheinl. Olefine, Aldehyde, Alkohole.

13) J. Vogel: Journ. Chem. Soc. 131, 727 (1929).
13a) Vavon u. Aziche: Bull. [4] 43, 667 (1928).

Durch Zusätze von alkalischen Kondensationsmitteln zu dem Bariumadipinat wird eine Herabsetzung der Zersetzungstemperatur bewirkt. Die Herabsetzung ist umso größer, je stärker das Kondensationsmittel ist.

Bei der Zersetzung von Bariumadipinat mit einem Zusatz von alkalischen Kondensationsmitteln entsteht jedoch nicht das erwartete Cyklopentanon, sondern es treten andere Produkte auf. So bildet sich bei der trockenen Destillation des Bariumadipinates mit einem Zusatz von Bariumoxyd unter gleichzeitiger Verkohlung des Rückstandes Cyklopenten. Die Ursache dieser anders gearteten Reaktion liegt darin, daß durch Bariumoxyd das bei der ersten Reaktionsstufe gebildete Wasser sofort abgefangen wird. Wie aber in der Einleitung gesagt wurde, ist eine Ketonbildung ohne die Anwesenheit von Wasser unmöglich, und die Zersetzung des Enolsalzes verläuft in einer anderen Richtung.

Zur Stütze dieser Annahme dient folgende Tatsache: Bei der Zersetzung von cyklopentanon-2-karbonsaurem Barium, dem nach der vorangestellten Theorie entstehenden Zwischenprodukt der Zersetzungsreaktion, entsteht neben wenig Cyklopentanon hauptsächlich Cyklopenten. Wenn vorher jede Spur von Wasser beseitigt worden ist, entsteht Cyklopenten quantitativ. Bei der Destillation des schärfstens getrockneten Bariumadipinates findet sich im Destillat neben Cyklopentanon ebenfalls Cyklopenten. Hier bildet sich, ebenso wie bei der Zersetzung mit einem Bariumoxydzusatz, erst einmal Cyklopenten. Das dabei mitentstehende Wasser wird aber nicht abgefangen und lenkt die weitere Reaktion zum Cyklopentanon. Wird die trockene Destillation des Bariumadipinates in Gegenwart von Bariumhydroxyd ausgeführt, so entstehen sehr geringe Mengen eines hellgrünen Destillates, eines Alkoholes, der wegen seiner geringen Menge nicht weiter gekennzeichnet werden konnte. Der Siedepunkt von ca. 140° C und der charakteristische Geruch legten die Vermutung nahe, daß es sich wahrscheinlich um Cyklopentanol handelt.

Bei der Anwendung von Alkalihydroxyden als Kondensationsmittel treten ganz andere Destillationsprodukte auf. Es findet kein Ringschluß und keine Ketonbildung statt, sondern es treten Nebenprodukte der trockenen Destillation, die sonst eine ganz untergeordnete Rolle spielen, als Hauptprodukte auf. E. Schmidt und andere[14]) haben bei der Destillation von Salzen höherer aliphatischer Säuren, z. B. der Valeriansäure, festgestellt, daß ein Überschuß von Calziumhydroxyd die Ketonbildung zurückdrängt und dafür das Entstehen von Olefinen, Aldehyden und Alkoholen begünstigt. Bekanntlich führt auch die trockene Destillation von Bariumacetat mit

14) E. Schmidt: Ber. 5, 600 (1872).

einem Zusatz von Kaliumhydroxyd nicht zu dem erwarteten Aceton. Als Zersetzungsprodukt bildet sich hauptsächlich Methan, während der Rückstand zum Teil verkohlt ist. Auch ein Zusatz von Bariumoxyd bei der trockenen Destillation des Bariumacetates verhindert die Acetonbildung und begünstigt dafür das Entstehen von anderen gasförmigen Zwischenprodukten. Alkalihydroxyde und Bariumoxyd wirkten in diesem Falle weniger kondensierend als dahin, daß sie eine primäre Dekarboxylierung begünstigen, und so ganz andere Zersetzungsprodukte verursachen.

Bei der Wärmezersetzung der Salze der Phenylglycin-o-karbonsäure, der Thiosalicylsäure-S-essigsäure (= Phenylthioglykol-o-karbonsäure) und der Hydrozimt-o-karbonsäure begünstigen dagegen Hydroxyde die Kondensation. Beim Erhitzen der Salze der genannten Säuren mit Alkalihydroxyd oder mit Bariumoxyd gelangt man zu den entsprechenden Ketonen. Dabei ist es möglich, die Temperatur der Umsetzung erheblich zu ermäßigen. Für die Kondensation der Thiosalicylsäure-S-essigsäure genügt beispielsweise die Temperatur einer wäßrigen Alkalischmelze von 120° C gegenüber der Zersetzungstemperatur des reinen Bariumsalzes von 280° C.

2. Isolierung der β-ketosauren Salze.

Da durch die Erleichterung der Kondensationsreaktion durch Alkalihydroxyde bei der Phenylglycin-o-karbonsäure und der Thiosalicylsäure-S-essigsäure, die wahrscheinlich eine räumlich besonders günstige Stellung besitzen, die Reaktionstemperatur herabgesetzt wird, besteht die Möglichkeit, die β-ketosauren Salze zu fassen, die bei diesen Temperaturen beständig sind. So ist es möglich, auf diese Weise Phenylglycin-o-karbonsäure in Indoxylsäure überzuführen. Bei der Thiosalicylsäure-S-essigsäure genügt schon, wie bereits oben gesagt, eine wäßrige Alkalischmelze von 120° C zur Darstellung von Oxythionaphten-2-karbonsäure.

3. Beständigkeit der Salze der Cyklopentanon-2-karbonsäure bei hohen Temperaturen.

Die Möglichkeit der Isolierung von β-ketosauren Salzen besteht bei den übrigen Säuren, an denen Alkalihydroxyde in anderer Richtung wirken, nicht. Für ihren eventuellen Nachweis ist es notwendig festzustellen, ob und wieweit die β-ketosauren Salze, etwa das cyklopentanon-2-karbonsaure Barium, bei den angewendeten Zersetzungstemperaturen überhaupt beständig sind. Durch eine Reihe von Versuchen wurde die Abhängigkeit der Stabilität der betreffenden Salze von der Temperatur bestimmt.

Als Maß für die Stabilität wurde die Zeit gesetzt, die bei der gegebenen Versuchsanordnung nötig ist, um 20 mg des Salzes zu zersetzen. Es handelt sich um eine empirisch festgelegte Größe. In der folgenden graphischen Darstellung ist auf der Ordinate die absolute Temperatur und auf der Abzisse der natürliche Logarithmus der gemessenen Stabilität aufgetragen.

Die Beziehung der so festgelegten Stabilität zu der Temperatur läßt sich durch die nachstehende logarithmische Gleichung wiedergeben:

$$\ln s = A - B.T.$$

s ist die Stabilität gemessen in Sekunden,

A und B sind Konstanten.

Für die Stabilität des cyklopentanon-2-karbonsauren Bariums erhält man die Gleichung:

$$\ln s = 17{,}11 - 23{,}175 \times 10^{-3} \times T$$

Die Gleichung ist der Arrhenius'schen Gleichung über die Beziehung der Reaktionskonstante zu der Temperatur ähnlich:

$$\log k = -\frac{A}{T} + B.$$

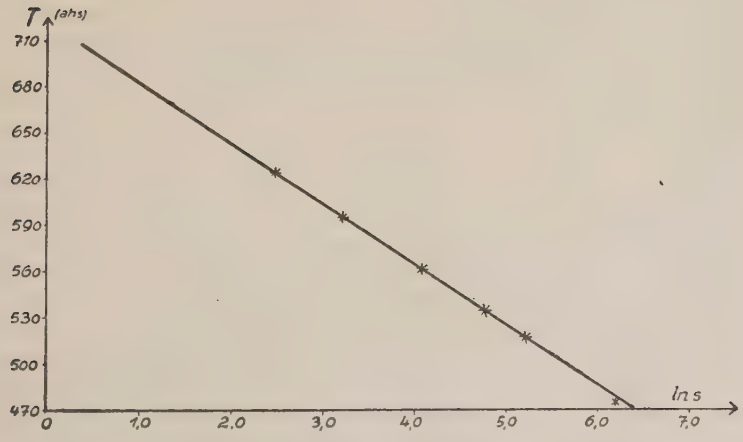


Abb. 1 (Abhängigkeit der Stabilität des cyklopentanon-2-karbonsaurem Bariums von der Temperatur.)

Die Stabilität des cyklopentanon-2-karbonsauren Calziums ist bedeutend geringer als die des Bariumsalzes. Noch unbeständiger als die beiden Erdalkalisalze sind die Alkalisalze. Das Kaliumsalz, das mit zwei Molen Kristallwasser kristallisiert, zersetzt sich schon bei dem Versuch, dieses Salz in der Kälte zu entwässern.

Für die Zersetzungstemperatur des Bariumadipinates von 450° C ergibt sich aus der vorstehenden Gleichung eine Stabilität des als Zwischenprodukt auftretenden cyklopentanon-2-karbonsauren Bariums von s = 2 sek. Bei 320° C, der Zersetzungstemperatur des Bariumadipinates mit einem Zusatz von Bariumoxyd, beträgt die Stabilität schon s = 30 sek. Es ist somit wenig Hoffnung vorhanden, das Zwischenprodukt der Zersetzung als Substanz zu fassen. Die Möglichkeit, das Zwischenprodukt bei der trockenen Destillation des Bariumacetates, das acetessigsaure Barium, in Substanz zu fassen, ist noch geringer, da die Salze offener β-Ketonsäuren unbeständiger sind als die von cyklischen β-Ketosäuren.

4. Nachweis von Cyklopentanon-2-karbonsäure bei der Zersetzung von Bariumadipinat.

Da es bei den angewendeten Temperaturen offensichtlich schwer möglich ist, cyklopentanon-2-karbonsaure Salze in Substanz zu fassen, könnte man daran denken, die entstehenden β-ketosauren Salze durch Zusatz gewisser, sich mit diesen umsetzenden Stoffe aus der Zersetzungsreaktion abzufangen und somit nachzuweisen. Z. B. setzt sich Cyklopentanon-2-karbonsäure bezw. ihr Ester mit Resorcin zu einem Umbelliferronderivat[15]) und mit Anilin oder β-Naphtylamin zu einem Carbostyrillderivat[16]) um. Der Versuch, derartige Abkömmlinge auch dadurch zu erzeugen, daß man die erwähnten Stoffe bei der Zersetzungsreaktion zum Bariumdipinat hinzugab, schlug fehl.

Dennoch gelang es, die Bildung des cyklopentanon-2-karbonsauren Bariums, trotz seiner geringen Stabilität und daher auch geringen Konzentration, direkt aufzuzeigen. Dazu konnte die Eigenschaft der enolisierbaren Cyklopentanon-2-karbonsäure dienen, mit Ferrichlorid eine blaue Färbung zu geben. Bariumadipinat bezw. ein Gemisch dieses Salzes mit Bariumoxyd wurden sehr kurze Zeit (½ bis 1½ Minuten) auf der entsprechenden Reaktionstemperatur gehalten und dann sofort auf Eis geworfen. Durch dieses Abschrekken der Reaktion konnte der Zerfall des wahrscheinlich gebildeten Bariumsalzes der Cykopentanon-2-karbonsäure hintenan gehalten werden. Bei Zusatz von Ferrichlorid-Lösung war in der Tat eine

15) H. v. Pechmann u. C. Duisberg: Ber. 16, 2122 (1883).
16) L. Knorr: Ann. 236, 75 (1886).

zwar schwache, doch deutlich wahrnehmbare Dunkelgrünfärbung zu beobachten. Da ein Überschuß an braunem Ferrichlorid angewendet wurde, handelt es sich bei der Dunkelgrünfärbung um eine Mischfarbe. Dieses geschilderte Ergebnis ist bei Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen immer wiederholbar und spricht klar für die vorangestellte Zerfallstheorie.

5. Nachweis von α-Hydrindon-2-karbonsäure uei der Zersetzung von hydrozimt-o-karbonsaurem Barium.

Entsprechende Versuche nach dem geschilderten Abschreckverfahren führten auch bei der Zersetzung des Bariumsalzes der Hydrozimt-o-karbonsäure zum Erfolg. Die Verfärbung bei einem Zusatz von Ferrichlorid ist hier noch deutlicher als bei den Versuchen mit Bariumadipinat.

Das Auftreten von α-Hydrindon-2-karbonsäure bei der Zersetzung von hydrozimt-o-karbonsaurem Barium ließ sich auch auf andere Weise zeigen. Mit hydrozimt-o-karbonsaurem Barium wurde eine Alkalischmelze ausgeführt; dabei gelang es, α-Hydrindon-2-karbonsäure neben unzersetzter Hydrozimt-o-karbonsäure nachzuweisen. Die vorsichtig angesäuerte Lösung der Schmelze gab mit Ferrichlorid eine rot-violette Färbung. Das Vorhandensein von α-Hydrindon-2-karbonsäure wurde auch dadurch nachgewiesen, daß sich beim Erwärmen der angesäuerten Lösung der Schmelze α-Hydrindon unter Entwicklung von Kohlendioxyd bildete. Etwa schon in der Lösung der Schmelze vorhandenes α-Hydrindon mußte vor dem Ansäuern durch Extrahieren mit Äther restlos entfernt werden.

Zur Synthese des cyklopentanon-2-karbonsauren Bariums sei noch folgendes bemerkt:

Die Verseifung von Acetessigester mit äquivalenten Mengen Alkalilauge ist, wie H. Goldschmidt und L. Oslan[17]) festgestetll haben, eine monomolekulare Reaktion. Dies wird folgendermaßen erklärt: Der in wässriger Lösung als Enol vorliegende Ester bildet mit der äquimolekularen Menge Alkalihydroxyd fast quantitativ das Alkalisalz des Enolates; denn wie Leitfähigkeitsmessungen an diesem Enolatsalz ergeben haben, ist dieses nur zu einem geringen Teil durch Hydrolyse gespalten. Verseift wird aber ausschließlich der freie Ester, nicht aber sein Alkalisalz. Für die Verseifungsgeschwindigkeit ist also die Hydrolysen-

17) H. Goldschmidt u. L. Oslan: Ber. 32, 3390 (1899).

geschwindigkeit des Alkalisalzes des Acetessigesters maßgebend: die Geschwindigkeit einer Reaktion, die man beim Überschuß des vorhandenen Wassers als eine monomolekulare betrachten kann. Die Konzentration der wässrigen Lösung wird auf die Geschwindigkeit der Verseifung kaum einen Einfluß ausüben.

Für die Verseifung von anderen ß-Ketosäure-estern muß dasselbe gelten. Bei dem Arbeiten in konzentrierter Lösung sind erhebliche präparative Vorteile zu erreichen. (Erhöhung der Ausbeute durch geringere Verluste beim Aufarbeiten der unbeständigen ß-Ketosäure, die z. T. aus der konzentrierten Lösung als Alkalisalz auskristallisiert.) So wurde in guter Ausbeute freie Acetessigsäure und Cyklopentanon-2-karbonsäure erhalten. (Auf den Anteil des verseiften Esters bezogen, war die Ausbeute fast quantitativ.)

III. Zersetzung freier organischer Säuren.

1. Der Einfluß freier Säuren auf die Zersetzung ihrer Salze.

Es wurde bereits festgestellt, daß die An- bezw. Abwesenheit von Wasser (anhaftendes Feuchtigkeitswasser bei Bariumadipinat) einen erheblichen Einfluß auf den Verlauf der Zersetzungsreaktion, wie auch auf die Höhe der Zersetzungstemperatur hat. Bei der Zersetzung von Calziumacetat[18])[19]), das noch Kristallwasser und etwas freie Essigsäure enthält, treten bei tieferen Temperaturen (unterhalb der eigentlichen „Zersetzungstemperatur") neben den entweichenden Wasserdämpfen auch geringe Mengen Aceton aus. Nachdem das Gemisch aus Wasser und Aceton völlig abdestilliert ist, tritt ein Intervall in der Destillation ein; erst dann beginnt die eigentliche Zersetzung des Calciumcetates oberhalb von 400° C.

Ardagh und Mitarbeiter[20]) stellten fest, daß auch reinstes und bei 160° C getrocknetes Calziumacetat 2% Essigsäure neben 98% des Salzes enthält, während der technisch angewendete Graukalk 8% Essigsäure neben Calziumacetat und einigen Verunreinigungen enthält. Die genannten Verfasser zeigten bei der Zersetzung des reinen Calziumacetats quantitativ die Abhängigkeit der Acetonausbeute von der Temperatur. In der nachstehenden Abbildung ist die Abhängigkeit dargestellt. Auf der Ordinate ist die Acetonausbeute, auf der Abzisse die Temperatur aufgetragen.

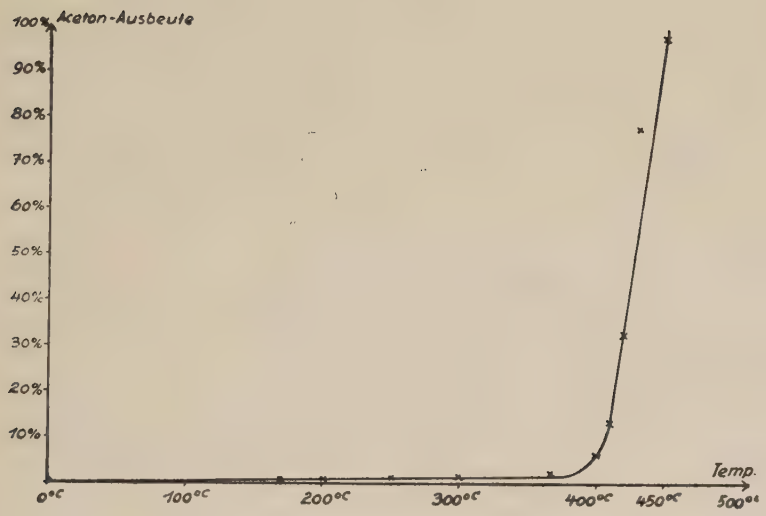
---

18) F. Ullmann: Enzyklopädie der techn. Chem. I. 107 (2. Aufl.).

19) Veitch: Chem. Meth. for the Utilization of Wood. U. S. Dept. Agr., Circ. 36, 38 (1907).

20) E. G. R. Ardagh, A. D. Barbour, G. E. McClellan u. E. W. McBride: Journ. Ind. and Engin. Chem. 16, 1133 (1924).

Abb. 2.

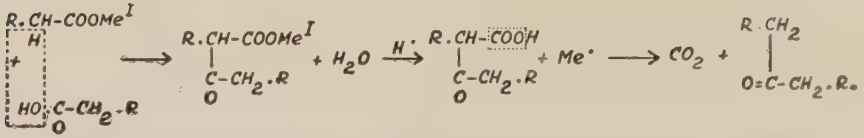


Die vorstehenden Werte wurden in der Weise bestimmt, daß Calziumacetat je eine Stunde lang bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit eines übergeleiteten Stickstoffstromes in einem Glasrohr bei verschiedenen Temperaturen zersetzt wurde.

Bei dem Bariumacetat, das kein Kristallwasser enthält, treten, wie festgestellt werden konnte, Reaktionsunterbrechungen nicht auf. Die Zersetzung beginnt erst bei 430° C. Man kann die Zersetzungstemperatur des Bariumacetates um über 100° C auf 290° C herabsetzen, wenn man die Zersetzung in einem trockenen, mit Chlorwasserstoff beladenen Stickstoffstrom vornimmt. Die gasförmige Chlorwasserstoffsäure, ebenso wie bei hohen Temperaturen vorhandenes Wasser, machen offenbar einen Teil der Essigsäure oder der Adipinsäure aus ihren Salzen frei. Maßgebend für die tiefere Zersetzungstemperatur ist also die Anwesenheit von freier Säure. Wie schon früher gesagt, beruht ja auch die Methode von Ruzicka[12]), cyklische Ketone herzustellen, auf der gemeinsamen Destillation von freier Säure mit dem Erdalkali- oder Thoriumsalz dieser Säure.

Versuche mit den Bariumsalzen der Phenylglycin-o-karbonsäure, der Thiosalicylsäure-S-essigsäure und der Hydrozimt-o-karbonsäure, die mit den freien Säuren zusammen destilliert wurden, bestätigen die Tatsache, daß ein Zusatz von freien Säuren bei der Zersetzung der Salze die Reaktionstemperatur erheblich herabsetzt.

Es scheint sicher, daß die freien Säuren selbst maßgeblich an der Umsetzung beteiligt sind. Als Zwischenprodukt entsteht bei der Zersetzung der Salze mit einem Zusatz an freier Säure die freie β-Ketosäure. Denn wenn sich auch zuerst das β-ketosaure Salz bildet, so wird die β-Ketosäure sofort von den anwesenden Wasserstoff-Ionen in Freiheit gesetzt. Die freie β-Ketosäure ist überaus unbeständig und zerfällt sofort weiter in das Keton und Kohlendioxyd. Eine Möglichkeit dieses Zwischenprodukt zu isolieren oder auch nur nachzuweisen besteht nicht.



Auch bei dem eingangs erwähnten Verfahren der Acetondarstellung, die in dem Überleiten von Essigsäuredämpfen über „Katalysatoren" besteht, ist die freie Essigsäure für die Reaktion maßgebend, wie aus den niedrigen Reaktionstemperaturen hervorgeht.

2. Zersetzung der freien Säuren.

Der Einfluß von freien Säuren auf die Zersetzung ihrer Salze besteht darin, daß die β-Ketosäure in Freiheit gesetzt wird, die schnell in Keton und Kohlendioxyd weiter zerfällt. Es muß nun auch möglich sein, die freien Säuren ohne jeden Zusatz ihres Salzes, also ohne jeden Zusatz eines Metallions, zu entsprechenden Ketonen zu ersetzen. Im Jahre 1913 hatte Ossian Ashan[21]) behauptet, daß man freie Adipinsäure zum Teil zu Cyklopentanon zersetzen könnte. Man konnte dabei aber annehmen, daß nur das Alkali des Glases diese Umsetzung ermöglicht habe. In dieser Arbeit wurde deshalb versucht, Adipinsäure in einem alkalifreien Quarzkolben zu zersetzen. Bei einer etwas höheren Temperatur (300° C) war dabei eine erstaunlicherweise fast quantitative Ausbeute an Cyklopentanon zu erhalten. Bei der Zersetzung im gewöhnlichen Glaskolben traten neben Cyklopentanon geringe Mengen anderer Zersetzungsprodukte auf.

Bei der Zersetzung anderer freier Dikarbonsäuren gelang es, wie im nächsten Abschnitt näher gezeigt werden soll, in verschiedenen Fällen ebenfalls die entsprechenden cyklischen Ketone darzustellen.

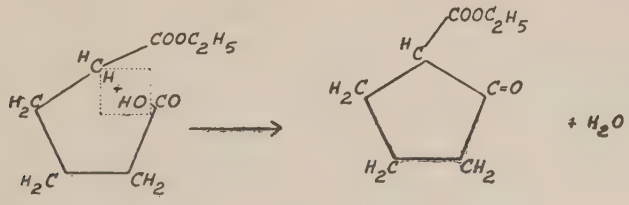
Der Zersetzungsversuch mit freier Essigsäure ist gleichfalls positiv. In einem zugeschmolzenen Quarzrohr wurde Essigsäure längere

21) Ossian Ashan: Ber. 45, 1603 (1912).

Zeit auf 450° C gehalten. Die Acetonausbeute war 35%. Bei einem entsprechenden Versuch in einem gewöhnlichen Bombenrohr war die Ausbeute an Aceton fast quantitativ. Die Steigerung an Ausbeute ist offenbar auf die Wirkung des Alkali des Glases zurückzuführen. Auf die Einwirkung von Katalysatoren bei der Zersetzung von freien organischen Säuren wird später eingegangen.

Bei der Zersetzung der freien Säuren ist es äußerst wahrscheinlich, daß der Umsatz über die freie β-Ketosäure geht. Denn es ist ja völlig ausgeschlossen, daß H_2CO_3 als ganzes Molekül abgespalten wird.

Daß die Zersetzung der freien Säuren über die β-Ketosäuren führt, kann durch folgenden Versuch unterstützt werden: Adipinsäure-mono-äthylester wurde bei gewöhnlichem Druck langsam destilliert. Eine analoge Kondensation durch die freie Carboxylgruppe war zu erwarten und müßte zu dem etwas beständigeren Cyklopentanon-2-karbonsäure-äthylester führen. Die Entstehung dieses Esters konnte tatsächlich durch eine deutliche Eisenchlorid-Reaktion aufgezeigt werden.



Zersetzung von freien Dikarbonsäuren.

In der Tabelle 2 sind die Zersetzungstemperaturen und die Ergebnisse der Destillation von verschiedenen freien Dikarbonsäuren angegeben. Es muß dabei betont werden, daß ein Vergleich der Zersetzungstemperaturen nur dann zulässig ist, wenn die Destillationen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Diese sind: Gleiche Destillationsgeschwindigkeiten und Anwendung gleicher Glassorten der Zersetzungskolben. Gleiche Destillationsgeschwindigkeiten sind deshalb notwendig, weil, wie später näher gezeigt werden wird, eine Zersetzung bei genügend langer Reaktionszeit auch schon bei tieferen Temperaturen zu beobachten ist.

Tabelle 2.

Zersetzte Dikarbonsäuren.	Zersetzungs-temperatur.	Ergebnisse der Destillation.
Adipinsäure	290° C	Cyklopentanon (fast quantitativ)
Azelainsäure	320° C	geringe Mengen Cyklooktanon, andere Zersetzungsprodukte
Sebacinsäure	360° C	nur Spuren von Cyklononanon, andere Zersetzungsprodukte
Hydrozimt-o-karbonsäure	300° C	α-Hydrindon (fast quantiativ)
Phenylglycin-o-karbonsäure	220° C	Indoxyl und Polymerisations-produkte des Indoxyls
Thiosalicylsäure-S-essigsäure	ca. 200° C	Oxythionaphten und Polymerisa-tionsprodukte hiervon

Bei den ersten drei Dikarbonsäuren steigt die Zersetzungstemperatur mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül. Ebenso nimmt bei höhermolekularen Dikarbonsäuren die Autsbeute an cyklischen Ketonen und die Neigung zur Ketonbildung ab, während sich andere Zersetzungsprodukte bilden.

Beim Vergleich der Zersetzungstemperaturen, bei denen die Ketonbiltdung im Vordergrund steht, lassen sich erhebliche Unterschiede feststellen. Eine Wasserabspaltung ist bei der Hydrozimt-o-karbonsäure und der Adipinsäure am schwierigsten, während sie bei den Stickstoff oder Schwefel im Molekült enthaltenden Säuren viel leichter vor sich gehen kann. Offenbar liegt dies darin begründet, daß Stickstoff utnd Schwefelt auf benachbarte Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen auflockernd wirken.

Ähnltiche Unterschiede wtie bei den Zersetzungstemperaturen der freien Dikarbonsäuren, sind auch bei den Zersetzungstemperaturen ihrer reinen Bariumsalze, wie Tabelle 3 zeigt, festzustellen.

Tabelle 3.

Angewendete Bariumsalze.	Zersetzungstemperaturen.
Bariumadipinat	430° C
Bariumsalz der Hydrozimt-o-karbonsäure	410° C
Bariumsalz der Phenylglycin-o-karbonsäure	320° C
Bariumsalz der Thiosalicylsäure-S-essigsäure	280° C

Man hat durch den Vergleich der unter denselben Bedingungen gemessenen Zersetzungstemperaturen ein Mittel an der Hand, qualtitative Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den betreffenden Säuren zu machen.

Zersetzung von Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten.

Die Zersetzung von Essigsäure kann nach zwei verschiedenen Methoden vorgenommen werden. Entweder leitet man die Essigsäuredämpfe durch ein erhitztes Rohr, oder man schließt die Säure in ein starkwandiges Rohr ein, das man längere Zeit erhitzt. Im ersteren Falle werden die Versuche dadurch schwierig, daß eine ziemlich lange Verweilzeit im Rohr notwendig ist, und daß sich eine gleichmäßige Durchströmung nur schwer aufrecht erhalten läßt. Im zweiten Falle hat man mit einer Störung durch eine eventuelle Druckabhängigkeit der Reaktion zu rechnen.

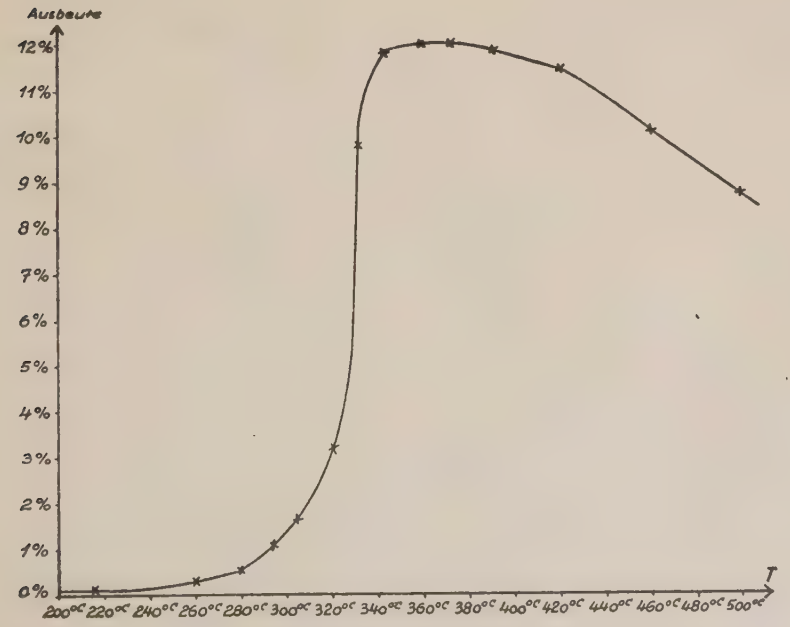


Abb. 3. (Abhängigkeit der Acetonausbeute von der Temperatur).

Bei den in der vorliegenden Arbeit angestellten Versuchen wurde zuerst ein mit Essigsäuredämpfen beladener Stickstoffstrom durch ein Rohr geleitet, das auf einer bestimmten Temperatur gehalten wurde. Der Stickstoffstrom hatte bei allen diesen Versuchen eine gleiche Strömungsgeschwindigkeit von ca. 1,8 l/St. Die Geschwindigkeit der Ketonbildung und somit die Ausbeute ist stark temperaturabhängig. In der graphischen Darstellung (Abb. 3) ist die Abhängigkeit der Acetonausbeute von der Temperatur zu erkennen. Auf der Ordinate ist der Hundertsatz der zu Aceton zersetzten Essigsäure und auf der Abzisse die Temperatur aufgetragen.

Bei der eingehaltenen Strömungsgeschwindigkeit von ca. 1,8 l/Std. beginnt bei 330° C eine merkliche Zersetzung. Die Acetonausbeute steigt mit zunehmender Temperatur nicht, wie zu erwarten war, weiter an (gestrichelte Kurve), sondern geht sogar zurück. Dies bedeutet aber nicht, daß die Essigsäure bei zunehmender Temperatur nicht mehr ersetzt wird. Denn bei einer Versuchstemperatur von 450° C kann im Auffanggefäß keine Essigsäure mehr nachgewiesen werden. Deshalb muß angenommen werden, daß bei der innegehaltenen Reaktionszeit von 6 Minuten das zuerst gebildete Aceton sich bei höheren Temperaturen verändert. Wahrscheinlich hat es sich polymerisiert; jedenfalls ist es nicht mehr bestimmbar. Die angenommene Sekundärreaktion wird durch die Tatsache bewiesen, daß die Acetonausbeute durch erhöhte Strömungsgeschwindigkeit, also geringere Reaktionszeit, bei höheren Temperaturen bedeutend vergrößert werden kann.

Ein weiterer Beweis für das Auftreten von Sekundärreaktionen liegt darin, daß man bei der mehrstündigen Erwärmung von Essigsäure auf 360° C im Bombenrohr eine bedeutend geringere Ausbeute an Aceton erhält, als bei dem analogen Rohrversuch. Hier hat sich durch die sehr lange Reaktionsdauer mehr Aceton polymerisiert.

Durch die beschriebenen Rohrversuche bei konstanter Reaktionszeit von 6 Minuten ist über eine Acetonausbeute von 13% der zersetzten Essigsäure nicht hinaus zu kommen. Wie bereits oben gesagt, erhöht sich die Ausbeute an Aceton bei hoher Temperatur und äußerst kurzer Reaktionszeit, d. h. schneller Strömungsgeschwindigkeit. Eine Erhöhung der Ausbeute ist auch zu erwarten, wenn bei möglichst niedriger Temperatur eine möglichst lange Reaktionszeit (d. h. langsame Strömungsgeschwindigkeit) angewendet wird. In einer Reihe von Versuchen wurde die Abhängigkeit der Acetonausbeute von der Reaktionszeit (gegeben durch die Strömungsgeschwindigkeit) geprüft. Es wurde bei diesen Versuchen immer die gleiche Temperatur von 350° C innegehalten. In der nächsten Darstellung (Abb. 4) ist diese Abhängigkeit dargestellt. Auf der Ordinate ist der Hundertsatz der zu Aceton zersetzten Essigsäure und auf der Abzisse ist die angewendete Reaktionszeit, die aus der

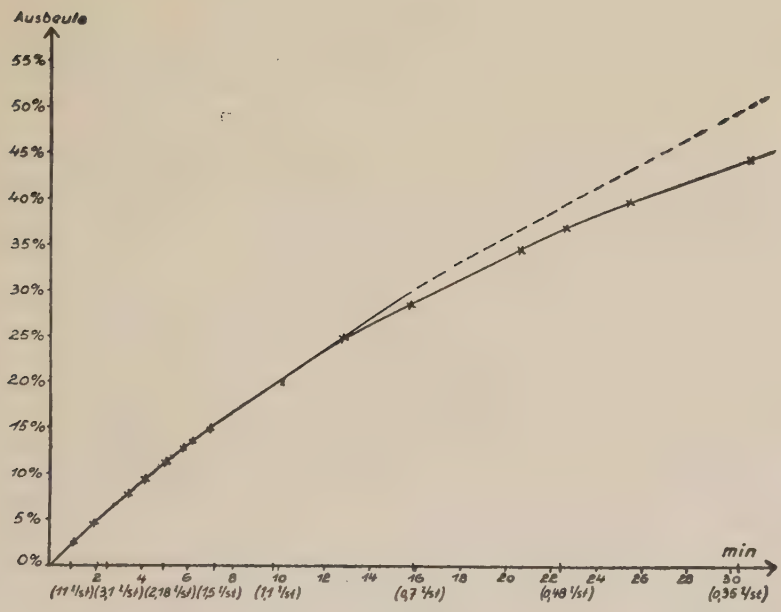


Abb. 4. (Abhängigkeit der Acetonausbeute von der Reaktionszeit.

Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffstromes und dem Volumen des Rohres (180 ccm) berechnet wurde, aufgetragen.

Bei langsamen Strömungsgeschwindigkeiten kann man also hohe Ausbeuten an Aceton erhalten. Eine 100%ige Ausbeute ist aber nicht zu erreichen, da einmal die Versuchsbedingungen kaum eine kürzere Strömungsgeschwindigkeit als 0,25 l/Std. (Reaktionsdauer von ca. 40 Minuten) zulassen, und da bei zu langen Reaktionszeiten, auch bei niedrigeren Temperaturen, Sekundärreaktionen das Aceton zum Teil vernichten.

Das Auftreten von Sekundärreaktionen läßt sich auch an der obigen Kurve zeigen: Der Kurvenast bei langen Reaktionszeiten ist nach geringeren Acetonausbeuten hin abgelenkt. Die gestrichelte Linie gibt den theoretischen Verlauf der bimolekularen Reaktion wieder. Ihr liegt eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{350} = 15$ zu Grunde, welche man dadurch gewinnt, daß man nur die Werte bei kleinen Reaktionszeiten in die Gleichung für eine bimolekulare Reaktion einsetzt.

$$k \cdot t = \frac{x}{(a - x) \cdot a}$$

(t = Reaktionszeit, a = Anfangskonzentration an Essigsäure, x = Konzentration an Aceton.)

Für die Acetonwerte bei großen Reaktionszeiten berechnet sich eine scheinbar kleinere Konstante — für eine Reaktionszeit von beispielsweise 30 Minuten würde man für $k_{350} = 13$ erhalten.

3. Der katalytische Einfluß von Metallionen auf die Zersetzung der freien Säuren.

Auf die Rolle der Metallionen, die die Zersetzung der freien Säuren katalysieren, wurde schon hingewiesen. Durch die Beschleunigung der Umsetzung beim Zusatz von Metallionen gelingt es, bei den besprochenen Dikarbonsäuren die „Zersetzungstemperaturen" zu erniedrigen, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit wird schon bei tieferen Temperaturen so groß, daß eine merkliche Bildung von Ketonen zu beobachten ist. So liegt die Zersetzungstemperatur der reinen Adipinsäure bei 290° C, während ein Zusatz von Bariumionen sie auf 260° C herabsetzt. Auch bei der Zersetzung von schwach feuchtem Bariumadipinat handelt es sich zu einem gewissen Teil um eine durch Bariumionen katalysierte Zersetzung freier Adipinsäure, die neben der Zersetzung des Salzes vor sich geht. Diese Zusatzreaktion erklärt die erniedrigte Zersetzungstemperatur, die mit 290° C weit unter der des gut getrockneten Salzes von 430° C liegt.

Katalytische Zersetzung von Essigsäure.

Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Zersetzung ohne Katalysator wurde ein Stickstoff-Essigsäure-Strom über Natriumkarbonat oder Natriumacetat geleitet. Hierbei war die Acetonausbeute nahezu 100% der Theorie. Bei den gleichen Versuchsbedingungen ohne Katalysator betrug die Ausbeute an Aceton nur 12% der Theorie. Wie schon in der Einleitung gesagt wurde, stellt die katalytische Zersetzung von Essigsäure ein technisch häufig angewendetes Verfahren dar.

Der katalytische Einfluß des Natrium-ions auf die Zersetzung von Essigsäure ergibt sich aus einer Reihe von Bombenrohr-Versuchen, deren Ergebnis in der nachstehenden Tabelle 4 wiedergegeben ist.

Tabelle 4.

Inhalt des Bombenrohres	Reaktionsdauer				Reakt.-temmp.
	2 Stund.	30 Std.	50 Std.	80 Std.	
Eisessig	0,30%	—	0,55%	0,80%	300° C
Eisessig + Na-Acetat	4,90%	24,10%	39,80%	—	300° C
Eisessig	2,05%	—	3,50%	—	350° C
Eisessig + Na-Acetat	(10,10%)	—	100 % (86 %)	—	350° C
Eisessig	—	—	59 %	—	400° C
Eisessig im Quarzrohr	—	—	35 %	—	450° C
Eisessig im Bombenrohr	55 %	—	100 % (81 %)	—	450° C

Zersetzung von Essigsäure in Bombenrohr-Versuchen.

Die katalytische Wirkung der Metallionen ist vielleicht damit zu erklären, daß diese das zur Kondensation notwendige, am Kohlenstoffatom stehende Wasserstoffatom lockern. Der Kondensationsvorgang dürfte stattfinden zwischen einem Molekül der freien Säure, das die Hydroxylgruppe liefert, und einem aus dem Salz gebildeten Ion.

4. Der Einfluß von sauren Kondensationsmitteln auf die Zersetzung der freien Säuren.

Wie bereits ausgeführt, geht die Ketonbildung aus den freien Säuren in mindestens zwei Stufen vor sich. Zuerst wird durch Wasseraustritt die freie β-Ketosäure gebildet; diese zerfällt schnell weiter durch Abgabe von Kohlendioxyd zu dem Keton. Es ist zu erwarten, daß ein saures Kondensationsmittel, das den Wasseraustritt erleichtert, die Ketonbildung begünstigt. Das ist auch tatsächlich der Fall. H. G. Blanc[22]) zeigte, daß man einige cyklische Ketone bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen erhält, wenn man die Dikarbonsäuren (Adipinsäuren, Pimelinsäuren usw.) mit Essigsäureanhydrid oder mit ihren eigenen Anhydriden destilliert. Er konnte so bei Temperaturen von 215 bis 240° C die Ketone herstellen. Andere saure Kondensationsmittel, wie konzentrierte Schwefeltsäure,

22) H. G. Blanc: Compt. rend. 144, 1356 (1907).

Phosphorpentoxyd, geschmolzenes Zinkchlorid wirken nicht so günstig auf die Ketonbildung, da sie die Bildung von Verharzungs- und Verkohlungsprodukten begünstigen.

Es wurde eingangs der Versuch von Bamberger[6]) erwähnt, bei dem man aus Essigsäureanhydrid, das in einem Bombenrohr erhitzt wird, sehr geringe Mengen Aceton erhält. Dieses Ergebnis konnte ich bestätigen. Es ist anzunehmen, daß neben dem Anhydrid von vornherein eine kleine, durch die Luftfeuchtigkeit gebildete Menge freier Essigsäure vorhanden ist, aus der sich Aceton bildet, und daß Essigsäureanhydrid lediglich die Acetonbildung begünstigt. Durch einige Versuche konnte tatsächlich festgestellt werden, daß Essigsäureanhydrid auf die Bildung von Aceton aus freier Essigsäure einen verstärkenden Einfluß hat.

Die Zersetzung der freien Säuren wird noch mehr begünstigt, wenn neben dem Anhydrid auch Metallionen, die die Zersetzung katalytisch beschleunigen, vorhanden sind. So konnten Luce[23]) und Perkin[24]) Aceton aus Kalium- bezw. Natriumacetat, Eisessig und Essigsäureanhydrid schon bei Zersetzungstemperaturen unterhalb von 200° C in einer Ausbeute von ca. 24% herstellen. Es handelt sich auch hier offenbar um eine — begünstigte — Zersetzung der freien Essigsäure. Denn bei der Erwärmung von reinem Natriumacetat nur mit Essigsäureanhydrid bildete sich, wie ich feststellen konnte, nur in sehr geringen Mengen Aceton. Daß hierbei überhaupt Aceton entsteht, ist wohl nur auf die im Essigsäureanhydrid in Spuren enthaltene freie Essigsäure zurückzuführen.

5. Die Energieverhältnisse der Reaktion: Essigsäure → Aceton.

Damit die Umsetzung von Essigsäure zu Aceton vor sich gehen kann, muß eine für organische Reaktionen ungewöhnlich große Wärmeenergie zugeführt werden, die sich in der hohen Zersetzungstemperatur ausdrückt. Die Verbrennungswärmen[5]) von Aceton und Essigsäure, die ein Maß für die Energieinhalte dieser Stoffe darstellen, unterscheiden sich nur wenig von einander. Aceton hat eine um 8 Cal pro Mol größere Verbrennungswärme als 2 Mol Essigsäure.

$$\underset{(429{,}3\ \text{Cal})}{2\,CH_3COOH\ (\text{gasf.})} \rightarrow \underset{(437{,}3\ \text{Cal})}{CH_3COCH_3\ (\text{gasf.})} + \underset{(0\ \text{Cal})}{H_2O\ (\text{gasf.})} + \underset{(0\ \text{Cal})}{CO_2}$$

23) E. Luce: Bull. (4) 35, 179 (1924).
24) W. H. Perkin: Journ. Chem. Soc. 49, 317 (1886).
25) Landolt-Björnstein: II. 1597 ff. (5. Aufl. 1923).

Wenn man die Acetessigsäure als Zwischenprodukt der Umsetzung annimmt, wird klar, daß die Reaktion eine so viel größere Energiezufuhr erfordert. Für die Acetessigsäure läßt sich eine außerordentlich hohe Verbrennungswärme von 510 Cal/Mol, d. h. ein sehr großer Energieinhalt abschätzen. Die Verbrennungswärme der freien Acetessigsäure wird als Differenz der Verbrennungswärmen des Acetessigesters von 760 Cal/Mol (gasf.) und der C_2H_5-Gruppe des Esters von 250 Cal/Mol berechnet. Die Verbrennungswärme der C_2H_5-Gruppe wird als durchschnittlicher Unterschied der Verbrennungswärmen von Estern und von den dazu gehörigen Säuren bestimmt.) Es ist also nötig, der Essigsäure, um sie zu der Acetessigsäure zu kondensieren, eine Wärmeenergie von ca. 80 Cal/2 Mol zuzuführen. Dieser außerordentlich hohe Betrag erklärt die Höhe der Reaktionstemperatur.

Entsprechende Betrachtungen der Energieverhältnisse würden sich auch bei anderen Säuren anstellen lassen. Leider sind aber bisher bei anderen β-Ketosäuren bezw. ihren Estern die Verbrennungswärmen nicht gemessen worden.

IV. Die Umkehrreaktion: Keton ⟶ Säure.

Ist die Reaktion nur nach der Richtung: Essigsäure → Aceton, möglich, oder ist diese Reaktion umkehrbar? Oder ist, allgemein gesagt, eine Umkehrreaktion: Keton → Säure, möglich?

In dieser Arbeit konnte an zwei Beispielen bewiesen werden, daß auch die Rückreaktion:

$$\text{Keton} + CO_2 + H_2O \leftarrow \text{2. Säure}$$

möglich ist.

Darauf folgt, daß die Ketonbildung aus Karbonsäuren eine echte Gleichgewichtsreaktion ist, die bei den hohen Temperaturen sehr stark nach der Seite der Ketonbildung hin verschoben ist. Der Umfang der Rückreaktion ist nur beschränkt. Wenn man ein Gemisch von Acetondampf, Kohlendioxyd und Wasserdampf unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff durch ein erhitztes Rohr leitet, kann man im Destillat Essigsäure nachweisen. Es gelang sogar, als ein Versuch längere Zeit fortgesetzt wurde, so viel Essigsäure zu erhalten, daß sie in Acetanilid übergeführt werden konnte. Wird Natriumkarbonat als Katalysator verwendet, so wird die Ausbeute an Essigsäure etwas verbessert. Wenn auch in diesem Falle noch eine gewisse Möglichkeit bestehen kann, daß die Essigsäure durch eine irgendwie anders geartete Zersetzung des Acetons entstanden ist, so ist der zweite Versuch, ausgehend vom Cyklopentanon, ein-

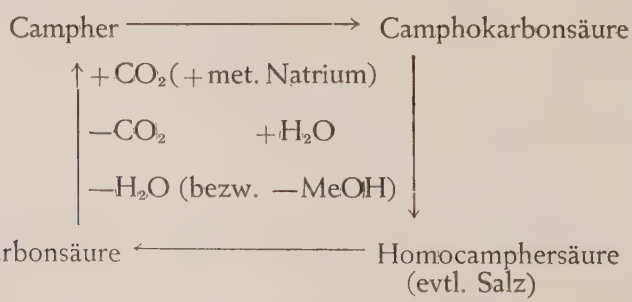
deutig beweisend. In einem zugeschmolzenen Bombenrohr wurde Cyklopentanon mit Kohlendioxyd und Wasser in Gegenwart von Natrium-ionen bei 330° C behandelt. Es bildete sich, wenn auch in geringer Menge, Adipinsäure. Die Adipinsäure wurde durch ihren Schmelzpunkt unter dem Mikroskop eindeutig identifiziert.

Es ist wohl die Annahme berechtigt, daß die Rückreaktion ebenfalls über die β-Ketosäure geht. Wahrscheinlich lagert sich an die Enolform des Ketons Kohlendioxyd unter Bildung der β-Ketosäure an. Diese erleidet zu einem geringen Teil Säurespaltung. Bei dem größten Teil findet jedoch bei den hohen Temperaturen eine Ketonspaltung unter Zurückbildung des Ketons statt. Metall-ionen (Alkalien) begünstigen die Enolisierung des Ketons und die Säurespaltung der β-Ketosäure. Man kann so eine etwas höhere Ausbeute an Säure erwarten, was tatsächlich der Fall war.

$$\underset{\text{Na}\cdot}{CH_3COCH_3} \rightleftarrows \underset{+CO_2}{CH_3C(OH)=CH_2} \rightleftarrows \underset{+H_2O}{CH_3COCH_2COOH} \rightleftarrows 2.CH_3COOH.$$

Für den geschilderten Verlauf der Rückreaktion spricht die Tatsache, daß man aus bicyklischen Ketonen und Kohlendioxyd bei Anwendung von Alkalimetallen β-Ketosäuren erhält. Die Versuchsbedingungen sind allerdings andere (Zimmertemperatur). So gewinnt man nach Brühl[26]) aus Campher beim Behandeln mit metallischem Natrium und mit Kohlendioxyd Camphokarbonsäure. Die Camphokarbonsäure läßt sich durch Säurespaltung zu Homocamphersäure spalten. Diese bildet bei der thermischen Zersetzung[27]) Campher zurück, und zwar, wie nach dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit anzunehmen ist, über die Camphokarbonsäure.

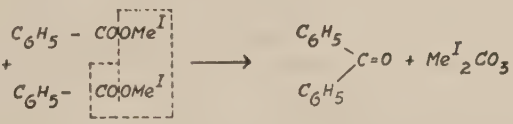
Reaktion und Rückreaktion stellen sich wie folgt dar:



26) J. Bredt u. H. Sandkuhl: Ann. 366, 11 (1909).
27) J. Bredt u. M. v. Rosenberg: Ann. 289, 11 (1895).

V. Sonderstellung der aromatischen Säuren.

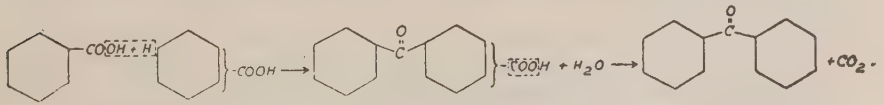
Zum Schluß sei noch auf das Verhalten der aromatischen Säuren bei der thermischen Zersetzung, deren Sonderstellung in der Einleitung behauptet wurde, eingegangen. Die Destillation ihrer Salze, wie auch die der freien Säuren selbst, liefert Ketone, obgleich das der Karboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom im Benzolring tertiär gebunden ist. Die in den Lehrbüchern angeführte Gleichung der Darstellung eines aromatischen Ketons, beispielsweise die Darstellung des Benzophenons, lautet:



(Neben Benzophenon entsteht durch eine Nebenreaktion — primäre Dekarboxylierung — Benzol[18])[28])[29])[30]).)

Diese formale Gleichung gibt sicherlich den Reaktionsverlauf nicht richtig wieder, da ein ganzes Molekül Metallkarbonat oder H_2CO_3 kaum abgespalten wird. Auch hier muß man die Umsetzung in mindestens zwei Teile zerlegen: in eine Kondensation (Abspaltung von Wasser oder Metalloxyd) und in eine folgende Dekarboxylierung. Durch die erste Teilreaktion wird eine aromatische Ketokarbonsäure entstehen, die bei den hohen Temperaturen sogleich zu dem aromatischen Keton dekarboxyliert wird.

Die Ketonbildung wird an einem unbesetzten aromatischen Kohlenstoffatom ansetzen — nicht an dem die zweite Karboxylgruppe tragenden Kohlenstoffatom. Vielleicht bildet sich Benzoyl-3-benzoesäure als Zwischenprodukt, da das zur Karboxylgruppe in meta-Stellung stehende Wasserstoffatom bei den angewendeten Temperaturen wahrscheinlich am wenigsten fest gebunden ist. Bei der Benzoyl-3-benzoesäure läßt sich nach Döbner[31]) die Rückreaktion:



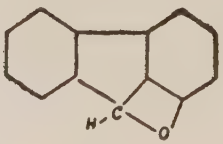
Benzoyl-3-benzoesäure → Benzoesäure durch eine Alkalischmeltze leicht verwirklichen. Die Möglichkeit dieser „Säurespaltung" zeigt,

28) E. Peligot: Ann. 12, 39 (1834).
29) Chancel: Ann. 72, 279 (1849).
30) A. Kekulé u. Franchimont: Ber. 5, 908 (1872).
31) Döbner: Ann. 210, 278 (1881).

daß die Benzoyl-3-benzoesäure einer β-Ketonsäure gewissermaßen analog reagiert.

Für die Bildung eines aromatischen Ketons ist also nur e i n e Karboxylgruppe notwendig. Diese Folgerung wird an dem Beispiel des Fluorenons bewiesen. Fittig und Ostermayer[32]) erhielten beim Erhitzen von Diphen-mono-karbonsäure mit wasserfreiem Calziumoxyd, oder bei der Zersetzung des reinen Calziumsalzes, Fluorenon. Ein weiteres Beispiel für diese Schlußfolgerung ist die Destillation von Benzoyl-2-benzoesäure[33]), die auch nur eine Karboxylgruppe enthält, und bei der man zum Anthrachinon gelangt. Hierbei sei einer Beobachtung von Kekulé[30]) Erwähnung getan, der bei der trockenen Destillation von Calziumbenzoat neben Benzophenon, Benzol usw. Anthrachinon erhielt. Anthrachinon kann sich ohne weiteres bilden, wenn man annimmt, daß ein o-Wasserstoffatom zu dem einen Kondensationspartner wird. Es wird sich zuerst Benzoyl-2-benzoesäure bilden, von der man durch eine zweite Kondensation zu Anthrachinon gelangt.

Ob die Aufteilung der Ketonbildung in zwei Reaktionsteile genügt, oder ob der Reaktionsverlauf noch weiter aufgeteilt werden muß, ist hier nicht zu entscheiden. Es ist ohne weiteres möglich, daß noch andere Zwischenprodukte auftreten. So ist bei der Destillation von Diphenyl-o-o'-dikarbonsäure ein roter Körper zu isolieren, dem W. Kerp[34]) eine Äther-Konstitution zuschrieb.



Bei der Destillation von Calziumbenzoat hatten O. Neunhöffer und A. Brilka[8]) einen Körper gefaßt, der weder ein Keton noch Karbonsäure war, und der möglicherweise ein ähnliches Zwischenprodukt darstellt.

32) R. Fittig u. E. Ostermayer: Ann. 166, 376 (1873).
33) H. Meyer: Lehrbuch der org.-chem. Meth. III. Teil 1 S. 1909.
34) H. Kerp: Ber. 29, 228 (1896).

Experimenteller Teil.

I. Zersetzung von Bariumadipinat.

Herstellung des Bariumadipinates.

30 g reine Adipinsäure wurde in siedendem Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Eine kochende Lösung von 42 g Bariumchlorid wurde hinzugefügt. Das entstandene, in der Wärme besonders schwer lösliche Bariumadipinat wurde heiß abgesaugt und mit kochendem Wasser und mit Alkohol und Äther gewaschen, um nicht umgesetzte Adipinsäure zu entfernen. Das Salz wurde mehrere Stunden bei 100° C getrocknet. Es war kristallwasserfrei, enthielt aber trotz der Trocknung noch etwas Wasser als Feuchtigkeit anhaftend, wie auch aus seiner Analyse hervorgeht:

7,587 mg Subst. 2,095 mg H_2O 5,910 mg CO_2 5,314 mg Rst
$C_6H_8O_4Ba$ ber. 2,86% H 25,60% C
gef. 3,09% H 25,51% C (21,25% + 4,26%)
(+ 0,25% H) (— 0,09% C)

Das Salz wurde vollkommen wasserfrei, wenn man es einen Tag lang bei 250° C im Stickstoffstrom in der nachstehend beschriebenen Apparatur trocknete.

Zersetzungsapparatur.

20 bis 30 g des Salzes wurden mit oder ohne Zusatz in ein Eisenschiffchen gefüllt, welches in ein J-Glasrohr eingeführt wurde. Durch das Glasrohr wurde ein Stickstoffstrom geleitet, der vorher mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Phosphorpentoxyd getrocknet war. Die Temperatur in dem Rohr wurde durch ein Quecksilber-Thermometer (bis 600° C) oder durch ein Thermoelement (Nickel/Konstantan) gemessen. Erhitzt wurde das Glasrohr in einem elektrischen Ofen, wodurch eine gleichmäßige Erwärmung von allen Seiten ermöglicht war.

Die Destillate wurden in zwei Auffanggefäßen gewonnen, von denen das erste mit einer Eis-Kochsalzmischung, das zweite mit flüssiger Luft oder mit Kohlensäureschnee gekühlt wurde.

Zersetzung des schwach feuchten Bariumadipinates.

Bei der Destillation des schwach feuchten Salzes (auch wenn ein feuchter, nicht durch Phosphorpentoxyd getrockneter Stickstoff-

strom angewendet wurde) begann die Zersetzung bei 290° C, wobei schwache weiße Dampffäden am verjüngten Ende des Rohres sichtbar wurden. Es entwickelte sich Cyklopentanon, das durch einen langsamen Stickstoffstrom (3 Blasen in der Sekunde) abgetrieben wurde. Das Cyklopentanon wurde als Semicarbazon Fp. 205° C (Mischschmelzpunkt) charakterisiert und gewogen. Die Ausbeute an Cyklopentanon betrug bei einer Einwage von 25 g Bariumadipinat 6,3 g, das sind 84,5% der Theorie. Durch Nebenreaktionen waren Olefine entstanden. Sie fielen durch ihren brenzlichen Geruch auf und wurden durch die Entfärbung einer soda-alkalischen Kalium-Permanganat-Lösung erkannt. Der Rückstand bestand aus Bariumkarbonat.

Zersetzung eines Gemisches von Bariumadipinat und freier Adipinsäure.

Ein Gemisch von 12 g Bariumadipinat und 10 g Adipinsäure wurden in der oben geschilderten Apparatur zersetzt. Bei den eingehaltenen Bedingungen (Strömungsgeschwindigkeit 3 Blasen in der Sekunde, bestimmte Geschwindigkeit der Temperatursteigerung des elektrischen Ofens) begann bei 260° C ein merkliches Auftreten von Cyklopentanon. Eine Zersetzung konnte schon bei tieferen Temperaturen (220 bis 230° C) beobachtet werden, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffstromes und die Temperatursteigerung des elektrischen Ofens verlangsamt werden. Neben Cyklopentanon fand sich im Destillat Wasser. Der Rückstand bestand aus reinem Bariumkarbonat.

Zersetzung eines Gemisches von Bariumadipinat mit Bariumoxyd.

In das Eisenschiffchen wurden 10 g Bariumadipinat und 20 g Bariumoxyd eingefüllt. Es entwickelten sich bei 325° C Zersetzungsprodukte von einem eigentümlich süßen, an Cyklohexen erinnernden Geruch. Eine soda-alkalische Permanganatlösung wurde von dem Destillat entfärbt. Dieses bestand zum Hauptteil aus Cyklopenten (Kp. 45° C), das rektifiziert wurde. Nur ein bis zwei ölige Tropfen ließen sich bei 45° C nicht mit abdestillieren. Zum Nachweis wurde Cyklopenten mit einer Bromlösung in Schwefelkohlenstoff in Dibromcyklopentan (Kp. 105° C) überführt. Aus 10 g Bariumadipinat wurden 1 g Cyklopenten erhalten; das wäre eine Ausbeute von 41%. Der Rückstand war stark verkohlt. Durch Verbrennung wurden 1,2 g Kohlenstoff bestimmt, das wären 46,9% des insgesamt vorhandenen Kohlenstoffes.

Zersetzung von scharf getrocknetem Bariumadipinat.

Zur Entfernung der letzten Spuren Feuchtigkeit wurden 15 g Bariumadipinat 24 Stunden in dem Zersetzungsrohr bei 250° C gehalten. Erst dann wurde mit der Zersetzung des Salzes begonnen Bei 290° C war diesmal nicht die geringste Zersetzung zu beobachten. Eine Zersetzung begann bei 430° C. Neben Cyklopentanon hatte sich Cyklopenten gebildet, das bei 45° C von dem ersteren abdestilliert werden konnte. Der Rückstand war durch entstandenen Kohlenstoff schwarz gefärbt; er enthielt vor allem Bariumkarbonat.

Zersetzung eines Gemisches von Bariumadipinat und Bariumhydroxyd.

Ein Gemisch von 10 g Bariumadipinat und 10 g vorher entwässertem Bariumhydroxyd wurden in der beschriebenen Apparatur erhitzt. Die Zersetzung begann bei 345° C. In den Auffanggefäßen hatte sich eine sehr geringe Menge einer hellgrünen Substanz kondensiert, deren Geruch wie der eines höheren Alkohols war. Die Siedepunktbestimmung nach Sebolinow ergab einen Siedepunkt von 144° C, der mit dem des Cyklopentanols (Kp. 140,5° C) ungefähr übereinstimmt. Die gut getrocknete Substanz entwickelte mit metallischem Natrium Wasserstoff, es lag also ein Alkohol vor. Weitere Versuche zur Identifizierung wurden nicht vorgenommen, da die Substanz nur in äußerst geringer Menge und außerdem nicht in reiner Form vorlag. Der rosa gefärbte Rückstand war fest zusammengebacken; er enthielt Bariumkarbonat und roch intensiv nach Cyklopentanol.

Zersetzung eines Gemisches von Bariumadipinat und Kaliumhydroxyd.

Bei der Erwärmung von Bariumadipinat mit entwässertem gepulvertem Kaliumhydroxyd (von der Fa. Merck) bildeten sich schon bei 170° C gasförmige Zersetzungsprodukte, die nach angebrannter Milch rochen. Da Kaliumpermanganat-Lösung durch die Gase entfärbt wurde, handelte es sich offenbar um Olefine. Auch die sich bei 260 bis 270° C entwickelnden Zersetzungsprodukte hatten einen sengrigen Geruch und entfärbten eine Permanganat-Lösung. Es lagen nebeneinander Alkohole (Probe mit metallischem Natrium), Aldehyde oder Ketone (Bildung von Phenylhydrazonen) und Olefine (Entfärbung einer Permanganat-Lösung) vor, Cyklopenten und Cyklopentanon waren nicht nachweisbar. Der rosa gefärbte Rückstand war fest zusammengebacken; mit Säuren entwickelte er Kohlendioxyd.

Alkalischmelze mit Bariumadipinat.

Bariumadipinat wurde eine Zeit lang bei 230° C in der Schmelze eines Gemisches von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd gehalten. Die Ergebnisse dieser Alkalischmelze entsprachen denen der Destillation eines Gemisches von Bariumadipinat und entwässertem Kaliumhydroxyd. Es waren gleichfalls sengrig riechende Olefine festzustellen. Cyklopentanderivate konnten nicht nachgewiesen werden.

Zersetzung von Bariumadipinat in einer Anthracenschmelze.

Bariumadipinat wurde einige Zeit lang in geschmolzenem Anthracen bei 250° C gehalten. Bei der Aufarbeitung konnte neben unzersetzter Adipinsäure Cyklopentanon als Semicarbazon nachgewiesen werden. Es war möglich, die Bildung einer β-Ketonsäure als Zwischenprodukt wahrscheinlich zu machen. Bariumadipinat wurde ½ bis 1½ Minute lang in einer 250° C warmen Anthracenschmelze gehalten und dann auf Eis geworfen. Diese Probe gab in alkoholischer Lösung eine positive Eisenchloridreaktion nach dunkelgrün. Vergleichende Blindproben mit geschmolzenem Anthracen, auch mit dem nachherigen Zusatz von unverändertem Bariumadipinat, gaben keine Verfärbungen mit Ferrichlorid.

Versuche zum Nachweis von Cyklopentanon-2-karbonsäure als Zwischenprodukt bei der Zersetzung von Bariumadipinat.

In einen Block aus Kupfer, der auf 450° C gehalten war, wurden für ½ bis 1½ Minuten kleine Reagensgläschen hineingesteckt, die mit 50 bis 100 mg Bariumadipinat gefüllt waren. Danach wurden die Reagensgläschen schnell auf Eis geworfen, um so die weitere Zersetzung des etwa als Zwischenprodukt gebildeten cyklopentanon-2-karbonsauren Barium aufzuhalten. Die Proben wurden vorsichtig neutralisiert, abfiltriert und mit einigen Tropfen Ferrichloridlösung versetzt. Es war eine zwar schwache, aber doch deutlich wahrnehmbare Verfärbung nach dunkelgrün zu beobachten; es hatte sich also das erwartete Zwischenprodukt gebildet. Eine Vergleichsprobe wurde mit unzersetztem Bariumadipinat angestellt.

Die Eisenchloridfärbung der Zersetzungsprobe wurde mit der Eisenchloridfärbung verglichen, die eine eingewogene Menge cyklopentanon-2-karbonsaures Barium in verschiedenen Verdünnungen ergab. Der Vergleich zeigte, daß nur geringe Mengen des Zwischenproduktes in der Zersetzungsprobe anwesend war. (Unter ½ mg bei 50 mg Einwage an Bariumadipinat, das sind unter 1% des zersetzten Bariumadipinates.) Eine Mischung von 30 mg Ba-

riumadipinat und 30 mg Bariumoxyd ergab beim Abschrecken der Zersetzungsreaktion eine deutlichere Eisenchloridfärbung. In diesem Falle wurde der Kupferblock auf einer Temperatur von 330° C gehalten.

Versuche, Cyklopentanon-2-karbonsäure aus der Zersetzungsreaktion des Bariumadipinates abzufangen.

a) Zersetzung von Bariumadipinat mit einem Zusatz von Resorcin: 20 g Resorcin (Kp. 277° C) wurden mit 12 g Bariumadipinat mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Schmelze wurde mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, um die Phenole zur Lösung zu bringen. Die Lösung wurde angesäuert und die organischen Substanzen mit Äther extrahiert. In der ätherischen Lösung war Cyklopentanon enthalten, das durch das Semicarbazon gekennzeichnet wurde. Ein Umbelliferonderivat, das vielleicht zu erwarten war, konnte nicht nachgewiesen werden.

b) Zersetzung des Bariumadipinates mit einem Zusatz von β-Naphtylamin: In einer siedenden Lösung von 20 g β-Naphtylamin (Kp. 306° C) wurden 10 g Bariumadipinat mehrere Stunden lang gehalten. Bei der Aufarbeitung konnte zwar Cyklopentanon, aber kein Carbostyrilderivat isoliert werden.

II. Zersetzung der Salze der Cyklopentanon-2-karbonsäure.

Adipinsäure-äthylester.

170 g Adipinsäure wurden mit 500 ccm Alkohol und 10 g konzentrierter Schwefelsäure 12 Stunden lang gekocht. Dann wurden 200 ccm Benzol hinzugegeben und die Mischung destilliert. Benzol destillierte mit Wasser und etwas Alkohol über. Von Zeit zu Zeit wurde das Destillat mit geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und zu der Mischung zurückgegeben. Das Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis die übergegangenen Destillate wasserfrei waren. Nach dem Erkalten wurde die restliche Lösung in eine verdünnte Sodalösung gegeben. Der Ester wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Calziumchlorid getrocknet und der Äther abgetrieben. Schließlich wurde der Ester im Vakuum destilliert.

Ausbeute an Ester 191 g, das sind 81% der Theorie.

Cyklopentanon-2-karbonsäure-äthylester.[35])[36])

Zu einem Gemisch von 170 g Adipinsäure-äthylester und 170 g Toluol, das vorher mit metallischem Natrium wasserfrei gemacht

35) W. Dieckmann: Ann. 317, 27 (1901).

36) M. L. Bouveault: Bull. (3) 21, 1020 (1899).

worden war, wurden 20 g Natrium in Stücken gegeben. Das Ganze wurde in einem Ölbade bei 130° C 4 Stunden lang gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt langsam in 10%ige Essigsäure eingebracht. Die Essigsäurelösung war vorher mit etwas Toluol überschichtet, um die Entzündung von nicht umgesetztem Natrium zu verhindern. Von der wäßrigen Lösung wurde die Ölschicht, die den Cyklopentanon-2-karbonsäureester neben nicht umgesetztem Adipinsäure-äthylester und Toluol enthielt, abgetrennt und mit 15%iger Kalilauge zweimal ausgeschüttelt. Der Ketoester ging als Enolatsalz in die Kalilaugelösung. Diese wurde wieder mit Essigsäure angesäuert und der Cyklopentanon-2-karbonsäureester ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumkarbonat getrocknet, der Äther verjagt und der Ester im Vakuum (14 mm) bei 105° C destilliert. Die Ausbeute an reinem Cyklopentanon-2-karbonsäure-äthylester war 75 g, das sind 57% der Theorie.

Cyklopentanon-2-karbonsäure.

70 g Cyklopentanon-2-karbonsäureester wurden unter guter Eiskühlung langsam mit einer Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd und 70 ccm Wasser (35%ige Lösung) versetzt, und zwei Tage in den Eisschrank gestellt. Das Kaliumsalz der freien β-Ketosäure war zum Teil auskristallisiert. Zur Zerstörung des etwa noch vorhandenen Kaliumenolatsalzes von unverseiftem Ester wurde Kohlendioxyd längere Zeit eingeleitet und der unverseifte Ester mit Äther ausgezogen. Unter guter Kühlung wurde dann die wäßrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die freie Cyklopentanon-2-karbonsäure ausgeäthert und der Äther vorsichtig im Vakuum entfernt. Die ätherische Lösung durfte vorher nicht getrocknet werden, da Trockenmittel den Zerfall der freien Säure zu Cyklopentanon beschleunigen. Ausbeute an freier Säure 39 g, das sind 68%. An unverseiftem Ester konnten 19,5 g zurückgewonnen werden, das sind 28% der Ausgangssubstanz. Auf den verseiften Teil des Esters bezogen war die Ausbeute an freier β-Ketosäure 94%.

Cyklopentanon-2-karbonsäure ist eine gelbe, scharf riechende Flüssigkeit. Sie erstarrt bei — 60° C zu einer sirupösen Masse. Sie ist sehr unbeständig und zerfällt schon bei Zimmertemperatur langsam in Cyklopentanon und Kohlendioxyd. Bei 80° C ist der Zerfall augenblicklich beendet. Mit Eisenchloridlösung gibt die Säure eine blauviolette Farbe.

Cyklopentanon-2karbonsaures Kalium.

Bei einem anderen Versuch wurde das auskristallisierte Kaliumsalz der Cyklopentanon-2-karbonsäure (siehe oben) abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Salz kristallisierte mit zwei

Molen Kristallwasser. Beim Versuch, es von seinem Kristallwasser durch Trocknung in einem Phosphor-pentoxyd-Vakuum Exsikator zu befreien, zersetzte es sich zum Teil zu Cyklopentanon und CO_2, wie aus der nachstehenden Tabelle 5 hervorgeht. Die berechneten Analysendaten für das Kaliumsalz mit zwei Molen und mit einem Mol Kristallwasser sind mit den Analysendaten verglichen, die bei verschieden langer Trocknungszeit gefunden wurden. Weiter sind die Daten für den Fall berechnet, daß neben dem zwei Mol Kristallwasser enthaltendem Kaliumsalz bereits ein Mol Cyklopentanon vorliegen sollte. Die gefundenen Werte zeigen deutlich den Zerfall, den das Kaliumsalz bei der Trocknung schon bei Zimmertemperatur erleidet.

Tabelle 5.

Analysenwerte von cyklopentanon-2-karbonsaurem Kalium nach verschieden langer Trocknungszeit.

	Trocknungszeit	C	H	K
Berechnet für Kaliumsalz + 2 Mol Kristallwasser		35,62 %	5,48 %	19,30 %
Gefunden	2 St.	35,82 %	5,12 %	—
Gefunden	30 St.	36,54 %	5,17 %	—
Gefunden	70 St.	37,73 %	5,20 %	(21,82 %)
Berechnet für Kaliumsalz + 1 Mol Kristallwasser		39,11 %	4,91 %	21,21 %
Gefunden	150 St.	41,48 %	5,81 %	—
Gefunden	15 Tg.	44,65 %	5,77 %	—
Gefunden	30 Tg.	45,34 %	6,03 %	—
Berechnet für Kaliumsalz + 2 Mol Kristallwasser + 1 Mol Cyklopentanon		46,02 %	6,65 %	—

Cyklopentanon-2-karbonsaures Barium und Calzium.

Freie Cyklopentanon-2-karbonsäure wurde unter Eiskühlung mit Ammoniak neutralisiert und mit einer Lösung von Calziumchlorid

oder Bariumchlorid versetzt, wobei die betreffenden β-ketosauren Salze als flockige Niederschläge ausfielen. Sie wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die beiden Salze gaben mit einer Ferrichlorid-Lösung eine grüne bis blaue Färbung. Je nach der Konzentration des Salzes war die Färbung stärker oder schwächer. Bei einer Konzentration des Bariumsalzes von 0,017 mg/ccm war überhaupt keine Verfärbung durch die Ferrichlorid-Lösung mehr zu beobachten. Die ungefähre Konzentration des Bariumsalzes, die mit einer Ferrichlorid-Lösung die gleiche Verfärbung hervorrief, wie sie bei der Abschreckungsprobe mit dem Bariumadipinat (siehe S. 32) erhalten wurde, betrug ca. 0,23 mg/ccm.

Zersetzung des Bariumsalzes der Cyklopentanon-2-karbonsäure.

Das Bariumsalz der Cyklopentanon-2-karbonsäure kristallisiert mit 2 Molekülen Wasser.

125,5 mg Subst. — 63,86 mg $BaSO_4$

$C_6H_7O_3\text{—}\frac{Ba}{2}\text{—}\cdot 2H_2O$

ber. 29,63% Ba
gef. 29,95% Ba.

Cyklopentanon-2-karbonsaures Barium wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann in einem kleinen Glasrohr, durch das ein gut getrockneter Stickstoffstrom geleitet wurde, zersetzt. Nachdem sich zuerst etwas Wasserdampf entwickelt hatte (Reste des Kristallwassers), trat eine Zersetzung bei 180 bis 190° C ein. Das Destillat war fast ausschließlich Cyklopenten. Der bei der Rektifikation übriggebliebene geringe Rest roch nach Cyklopentanon. Bei einem zweiten Zersetzungsversuch, der mit einem länger getrockneten Bariumsalz der Cyklopentanon-2-karbonsäure vorgenommen wurde, war ausschließlich Cyklopenten entstanden. (Nachweis: Dibromcyklopentan.)

Das Calziumsalz der Cyklopentanon-2-karbonsäure

zersetzte sich bereits bei ca. 140° C vollständig unter Braunfärbung und Kohlendioxyd-Entwicklung. Oberhalb dieser Temperatur war eine Ferrichlorid-Reaktion nicht zu erhalten.

Stabilität des cyklopentanon-2-karbonsauren Bariums.

In einem Kupferblock wurde bei verschiedenen Temperaturen je ein Reagensgläschen hineingestellt, in das 20 mg des Bariumsalzes eingewogen waren. Nach einer beobachteten kurzen Zeit wurde das Gläschen herausgenommen und auf Eis geworfen. Nach ge-

nauer Neutralisation wurden einige Tropfen Eisenchlorid zugesetzt. Durch eine Anzahl von Versuchen wurde bei den jeweils eingehaltenen Temperaturen die Reaktionszeit bestimmt, bei der die Zersetzung des cyklopentanon-2-karbonsauren Bariums gerade so vollständig war, daß keine Verfärbung mit Eisenchlorid mehr auftrat. Die Grenzreaktionszeit, die ein empirisches Maß für die Stabilität des Salzes ist, wurde bei den verschiedenen Temperaturen festgestellt. Die Ergebnisse sind aus Abb. 1 (im theoretischen Teil) und aus der dort angegebenen Formel zu ersehen (siehe S. 11).

Acetessigsäure.

Die Methode, β-Ketosäuren durch die Verseifung der Ester mit stark konzentrierter Alkalilauge zu erhalten, wurde auch auf die Darstellung der freien Acetessigsäure angewendet. 65 g Acetessigester wurden unter Eiskühlung mit einer Lösung von 28 g Kaliumhydroxyd in 80 ccm Wasser versetzt und zwei Tage in den Eisschrank gestellt. Dann wurde Kohlendioxyd eingeleitet und der nicht umgesetzte Acetessigester ausgeäthert. Die wäßrige Lösung wurde unter sehr guter Kühlung durch eine Eis-Kochsalz-Mischung mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig und langsam angesäuert. Die Acetessigsäure wurde ausgeäthert und der Äther ohne vorherige Trocknung abgedunstet. Bei diesem Versuch wurden 25 g Acetessigester, das sind 38,5%, zurückgewonnen. Aus den verseiften 40 g Ester wurden 26 g freie Säure gewonnen, das sind auf den verseiften Ester gerechnet 83%, auf den insgesamt angesetzten Ester gerechnet 51% Ausbeute.

III. Zersetzung des Bariumsalzes der Phenylglycin-0-karbonsäure.

Phenylglycin-0-karbonsäure.

68,5 g Anthranilsäure und 47 g Chloressigsäure wurden mit 27 g Soda in 500 ccm Wasser gegeben und das Ganze zwei Stunden am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt[10]). Nach dem Erkalten wurde angesäuert. Nach längerem Stehen kristallisierte Phenylglycin-o-karbonsäure als körnige, braune Substanz aus, die abfiltriert und aus viel heißem Wasser umkristallisiert wurde. Ein weiterer Teil der Phenylglycin-o-karbonsäure wurde durch Einengen des Filtrates gewonnen. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 214° C. Ausbeute: 38 g + 17,5 g (aus dem Filtrat) = 55,5 g, das sind 63,5% d. Th.

Phenylglycin-o-karbonsaures Barium.

44 g Phenylglycin-o-karbonsäure wurden in heißem Wasser gelöst und mit 50 g Bariumkarbonat versetzt und bis zur Beendi-

gung der Kohlendioxyd-Entwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde das nicht umgesetzte Bariumkarbonat abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Als Rückstand blieb das Bariumsalz der Phenylglycin-o-karbonsäure, das mit Äther behandelt wurde, um unumgesetzte freie Säure zu entfernen. Das abgesaugte Salz wurde bei 100° C getrocknet.

Zersetzung von phenylglycin-o-karbonsaurem Barium.

10 g des Salzes wurden in einem kleinen Destillierkölbchen, durch das ein getrockneter Stickstoffstrom geleitet wurde, erhitzt. Eine Zersetzung begann bei 320° C und ging sehr langsam vor sich, wobei der Hauptteil des entstandenen Indoxyls verharzte. Nur wenige Tropfen Indoxyl waren abdestilliert. Indoxyl, dessen bekannter fäcesartiger Geruch auffiel, wurde durch die Indigobildung der alkalischen Lösung des Destillates bewiesen. Es reagierte auch mit Ketonreagentien. Indoxylsäure war nicht zu erhalten; sie ist bei der angewendeten Zersetzungstemperatur von 320° C nicht beständig.

Zersetzung des phenylglycin-o-karbonsauren Bariums mit einem Zusatz von Bariumoxyd.

In einem Kolben wurde ein Gemisch von 6 g Bariumsalz und 10 g Bariumoxyd bei 250° C zwei Stunden lang gehalten, während ein getrockneter Stickstoffstrom hindurchgeleitet wurde. Das Gemisch hatte sich danach gelb gefärbt. Es wurde in eine Mischung von Salzsäure und Eis gegeben. Indoxylsäure, die sich gebildet hatte, wurde ausgeäthert und von Indoxyl durch Ausschütteln mit einer Sodalösung getrennt. Nach Ansäuern der Sodalösung wurde die reine Indoxylsäure wieder ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther verjagt. Die Indoxylsäure war durch ihren Schmelzpunkt (Sublimationspunkt) von 122° C gekennzeichnet. Mit Ferrichlorid gab sie eine tiefblaue Färbung. Durch längeres Kochen der Indoxylsäure in Wasser entstand unter Entwicklung von Kohlendioxyd Indoxyl.

Zersetzung eines Gemisches von phenylglycin-o-karbonsaurem Barium und Natriumhydroxyd[37]).

10 g des Bariumsalzes wurden mit 15 g vorher entwässertem Natriumhydroxyd in einem Kölbchen, durch das ein Stickstoffstrom geleitet wurde, zwei Stunden lang auf 240° C erhitzt. Die erkaltete

37) D. R. P. 8507 (Siehe Friedländer: Fortschr. d. Teerfarb.fabr. IV. 1032 (1895).

Masse sah zitronengelb aus. Sie wurde in ein Gemisch von Schwefelsäure und Eis gegeben. Die entstandene Indoxylsäure wurde ausgeäthert und isoliert. Sie wurde wie oben nachgewiesen.

Zersetzung eines Gemisches von phenylglycin-o-karbonsaurem Barium und freier Phenylglycin-o-karbonsäure.

13,5 g Bariumsalz wurden mit 8 g freier Phenylglycin-o-karbonsäure in einem Stickstoffstrom erhitzt. Eine deutlich wahrnehmbare Zersetzung trat bei 200° C ein, wobei in gelben Tröpfchen Indoxyl abdestilliert wurde. Ferner war eine Entwicklung von Kohlendioxyd zu beobachten. Der Rückstand war braun gefärbt und bestand aus Verharzungsprodukten des Indoxyls. Indoxylsäure konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Zersetzung von phenylglycin-o-karbonsaurem Barium in einem mit Chlorwasserstoff beladenen Stickstoffstrom.

Durch einen Destillierkolben, in den 10 g des Bariumsalzes der Phenylglycin-o-karbonsäure eingewogen waren, wurde ein Stickstoffstrom geleitet, der vorher durch eine Waschflasche mit konzentrierter Salzsäure hindurchgegangen war. Der Kolben wurde auf einer Temperatur von 210° C gehalten. Nach längerer Zeit waren einige Tropfen Indoxyl entstanden. Die Zersetzung ging sehr langsam vor sich und wurde deshalb nach dem Nachweis des Indoxyls abgebrochen. Indoxylsäure war im Rückstande nicht nachzuweisen.

Die Zersetzung der freien Phenylglycin-o-karbonsäure wird später zusammen mit den anderen freien Dikarbonsäuren behandelt.

IV. Zersetzung des Bariumsalzes der Thiosalicylsäure-S-essigsäure.

Thiosalicylsäure.

Die Säure wurde nach P. Friedländer[11]) über die Rhodanbenzoesäure hergestellt, die aus Anthranilsäure dargestellt wurde: 10 g Anthranilsäure wurden in konzentrierter Lösung diazotiert, dazu wurde eine 70° C warme Mischung von 20 g Kupferrhodanür und 20 g Kaliumrhodanid in wenig Wasser gegeben. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung schied sich gelbeo-Rhodanbenzoesäure aus, die durch Umlösen mit Sodalösung abgetrennt wurde. Die alkalische Lösung wurde mit etwa der doppelten Menge Schwefelnatrium zur Trockene gedampft. Nach dem Ansäuern der Lösung des Rückstandes fiel Thiosalicylsäure als gelber, voluminöser Niederschlag

aus. Sie wurde durch Umlösen im Ammoniumkarbonat-Lösung von etwas anhaftendem Schwefel befreit.

Thiosalicylsäure-S-essigsäure.

Thiosalicylsäure und Chloressigsäure wurden in äquivalenten Mengen in Natronlauge gelöst und zusammen auf 90° C erwärmt. Nach dem Ansäuern schied sich reine Thiosalicylsäure-S-essigsäure aus. Schmelzpunkt 216° C (unter Zersetzung).

Thiosalicylsäure-S-essigsaures Barium.

Eine wässrige Lösung von 10 g der freien Säure wurden zusammen mit 10 g Bariumkarbonat erwärmt. Nachdem die Kohlendioxydentwicklung beendet war, wurde das überschüssige Bariumkarbonat abgesaugt und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther behandelt, um unumgesetzte Thiosalicylsäure-S-essigsäure herauszulösen. Das Bariumsalz der Thiosalicylsäure-S-essigsäure wurde abfiltriert und bei 100° C getrocknet.

Zersetzung des Bariumsalzes der Thiosalicylsäure-S-essigsäure.

In einem kleinen Destillierkölbchen, durch das getrockneter Stickstoff geleitet wurde, wurden 5 g des Bariumsalzes erhitzt. Unter Entwicklung von Dampffäden begann eine Zersetzung bei etwa 280° C. Sehr wenig Oxythionaphten destillierte ab; der größte Teil des entstandenen Oxythionaphtens war im Kolben polymerisiert und verharzt. Eine geringe Menge Oxythionaphten war noch durch Ausäthern aus dem Kolbenrückstand zu gewinnen. Oxythionaphten wurde außer an seinem, dem α-Naphtol ähnlichen, Geruch an charakteristischen Farbreaktionen erkannt. Seine alkalische Lösung wurde durch den Sauerstoff der Luft rot gefärbt. Ferricyankalium gab mit Oxythionaphten einen karminroten Niederschlag, der übrigens auch mit Oxythionaphten-2-karbonsäure entsteht. Benzaldehyd gab mit Oxythionaphten eine gelbe kristallisierte Verbindung. Diazoverbindungen kuppelten mit Oxythionaphten, wie mit α-Naphol, zu gefärbten Azofarbstoffen. Ferrichlorid gab mit Oxythionaphten eine blaue-violette Färbung.

Zersetzung eines Gemisches von dem Bariumsalz der Thiosalicylsäure-S-essigsäure und Bariumoxyd.

3 g Bariumsalz und 3 g Bariumoxyd wurden gemischt und gut getrocknet. In einem Stickstoffstrom wurde das Gemisch 6 Stunden lang auf 250° C erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Mischung auf Eis geworfen. Das in geringer Menge entstandene Oxythio-

naphten wurde durch öfteres Ausziehen mit Äther völlig entfernt. Das Bariumsalz der Thiosalicylsäure-S-essigsäure lag zum Teil noch unverändert vor. Zum Teil war oxythionaphten-2-karbonsaures Barium entstanden. Bei vorsichtigem Ansäuern unter Eiskühlung fiel ein flockiger Niederschlag aus, der aus einem Gemisch der beiden freien Säuren bestand. Die beiden Säuren konnten nicht von einander getrennt werden, da sich die Oxythionaphten-2-karbonsäure alsbald zu Oxythionaphten und Kohlendioxyd zersetzte.

Der Nachweis für das Vorliegen der Oxythionaphten-2-karbonsäure wurde wie folgt erbracht: Durch mehrmaliges Ausziehen der wässrigen Aufschlämmung mit Äther wurde diese vollständig oxythionaphtenfrei. (In den letzten Äther-Extraktionen war kein Oxythionaphten mehr nachzuweisen). Trotzdem gab das verbleibende Salz mit Ferricyankalium eine karminrote und mit Ferrichlorid eine blaue Farbe. Ferner konnte nach dem Ansäuern unter schwacher Erwärmung das durch die Ketonspaltung neu entstandene Oxythionaphten nachgewiesen werden.

Zersetzung eines Gemisches von dem Bariumsalz der Thiosalicylsäure-S-essigsäure und Natriumhydroxyd[11]).

3 g des Salzes wurden in einer Schmelze von 15 g Natriumhydroxyd und etwas Wasser auf 160° C erwärmt, während ein Stickstoffstrom übergeleitet wurde. Nach einer Stunde wurde die Schmelze in Eiswasser gegeben und auf Oxythionaphten und Oxythionaphten-2-karbonsäure geprüft. Die Prüfung erfolgte wie oben. Es waren nur Spuren von unmittelbar entstandenem Oxythionaphten vorhanden; in der Schmelze lag fast ausschließlich das Salz der Oxythionaphten-2-karbonsäure vor.

Die Zersetzung der freien Thiosalicylsäure-S-essigsäure wird später zusammen mit den anderen freien Dikarbonsäuren behandelt.

V. Zersetzung des Bariumsalzes der Hydrozimt-o-karbonsäure.

1-Nitro-2Naphtol[38]).

Eine Lösung von 70 g Natriumhydroxyd, 250 g β-Naphtol und 125 g Natriumnitrit in 7,5 l Wasser wurde unter Eiskühlung und bei gutem Durchrühren langsam mit 3,5 l 10%iger Schwefelsäure versetzt. Nachdem das Gemisch 3 Stunden lang kräftig durchgerührt war, wurde das entstandene 1-Nitroso 2-Naphtol abgenutscht und mit 5 l 25%iger Salpetersäure unter kräftigem Rühren 1 Stunde

38) Lagodzinski u. Gardine: Ber. 27, 3076 (1894).

lang zu 1-Nitro-2-Naphtol oxydiert. Zur Reinigung wurde das unsaubere Nitronaphtol, nachdem es abgesaugt war, 2 mal mit je 2 l einer 2,5%igen Sodalösung einen Tag lang geschüttelt. Das gelöste Nitronaphtolnatrium wurde vom Ungelösten abzentrifugiert und mit Kochsalz aus der Sodalösung ausgesalzen. Es wurden insgesamt 250 g Kochsalz für 1 Liter der Lösung verwendet. Die zuerst bei dem Zusatz von wenig Kochsalz (10 g NaCl auf einen Liter) ausfallenden Anteile wurden verworfen. Das weitere abgesaugte Natriumsalz des Nitronaphtols wurde mit Eisessig angesäuert und wieder abfiltriert. Zur völligen Reinigung wurde Nitronaphtol aus Hexahydrotoluol umkristallisiert, wobei noch ein beträchtlicher Teil von verharzten Produkten in der Mutterlauge blieb. Schmelzpunkt des reinen Produktes: 97° C. Ausbeute 47 g, das sind 14,8% d. Th.

Zimt-o-karbonsäure[39]).

45 g 1-Nitro-2-Naphthol wurden unter Schütteln rasch in konzentrierte Schwefelsäure von 105° C eingetragen. Zuletzt wurde die Temperatur auf 120° C gesteigert. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt langsam auf Eis gegossen. Die durch die Spaltung des Nitronaphtols entstandene Zimt-o-karbon-lactonsäure wurde in einem Kutscher-Steudel-Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Natriumsulfat wurde der Äther verjagt. Die Lactonsäure wurde mehrmals mit Kohle aus Wasser umkristallisiert. Schließlich wurde die Lactonsäure in Alkalilauge zu dem Salz der Zimt-o-karbonsäure gespalten. Beim Ansäuern fiel freie Zimt-o-karbonsäure als filziger, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, der abfiltriert und schnell zur Hydrozimt-o-karbonsäure weiter verarbeitet wurde, da sich sonst bald die Lactonsäure zurückgebildet hätte.

Hydrozimt-o-karbonsäure.

Eine Aufschlämmung von 10 g Zimt-o-karbonsäure in Wasser wurde mit 3 g Palladium-Kohle als Katalysator in einer Schüttelente mit Wasserstoff hydriert. Nach 6 Stunden war die Wasserstoffaufnahme von 1,17 Liter fast beendet. Die entstandene Hydrozimt-o-karbonsäure wurde in Alkalilauge gelöst und von der Palladium-Kohle abfiltriert. Das Filtrat wurde angesäuert und die in kaltem Wasser schwer lösliche Säure mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute bei der Hydrierung war fast quantitativ. Schmelzpunkt 165° C. Wenn die Schmelzpunktbestimmung wiederholt wurde, nachdem die einmal geschmolzene Säure wieder auskristallisiert war, so wurde ein tieferer Schmelzpunkt von 158° C festge-

39) O. Neunhöffer u. H. Kölbel: Ber. 68, 262 (1935).

stellt. Feste Hydrozimt-o-karbonsäure kristallisiert offenbar in zwei polymorphen Modifikationen.

Hydrozimt-o-karbonsaures Barium.

10 g Hydrozimt-o-karbonsäure wurden in kochendem Wasser gelöst und mit 11 g Bariumkarbonat versetzt. Nachdem die Kohlendioxyd-Entwicklung beendet war, wurde das nicht umgesetzte Bariumkarbonat abfiltriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockene gedampft, der Rückstand mit Äther behandelt und nach dem Abfiltrieren bei 100° C getrocknet.

Zersetzung des hydrozimt-o-karbonsauren Bariums.

In einem kleinen Destillierkölbchen wurden, während getrockneter Stickstoff hindurchgeleitet wurde, 2 g des Bariumsalzes erhitzt. Bei 410° C destillierten gelbe Tröpfchen ab, die als α-Hydrindon erkannt wurden. Der Geruch ähnelte dem des Benzaldehyds. Schmelzpunkt des Semicarbazons 239° C und des p-Nitrophenylhydrazons 235° C. Als Rückstand blieb Bariumkarbonat, das durch in geringen Mengen entstandenen Kohlenstoff dunkel gefärbt war. α-hydrindon-2-karbonsaures Barium konnte im Rückstand nicht nachgewiesen werden, da es bei den hohen Temperaturen nicht beständig ist.

Ein Abschreckversuch zeigte aber, daß sich die β-Ketosäure als Zwischenprodukt gebildet hatte. Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 410° C in der gleichen Weise vorgenommen, wie bei der Zersetzung des reinen Bariumadipinates (siehe Seite 32). Die Verfärbung mit Ferrichlorid nach dunkelgrün war etwas deutlicher als bei dem entsprechenden Abschreckversuch bei der Zersetzung von Bariumadipinat.

Zersetzung eines Gemisches von hydrozimt-o-karbonsaurem Barium und Bariumoxyd.

2 g des Bariumsalzes wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Bariumoxyd in einem Kölbchen erhitzt, während getrockneter Stickstoff hindurchgeleitet wurde. Bei 370° C destillierten gelbe Tröpfchen von α-Hydrindon ab; der Rückstand war zum Teil verkohlt.

Eine Ketonbildung fand im geringen Umfang schon bei tieferen Temperaturen statt, allerdings war dann die Reaktionsdauer bedeutend länger. Es wurden 2 g hydrozimt-o-karbonsaures Barium mit 2 g Bariumoxyd 5 Stunden lang auf 330° C gehalten. Wahrnehmbare Mengen von α-Hydrindon destillierten nicht ab, α-Hydrindon konnte aber aus dem erkalteten Gemisch mit Äther herausgezogen und nachgewiesen werden.

Durch einen Abschreckversuch wurde der Nachweis geführt, daß sich auch bei der Zersetzung des hydrozimt-o-karbonsauren Bariums mit einem Zusatz von Bariumoxyd α-Hydrindon-2-karbonsäure als Zwischenprodukt gebildet hatte. Die Ausführung des Versuches war die gleiche wie bei der Zersetzung von Bariumadipinat mit einem Zusatz von Bariumoxyd (s. S. 33). Die hier angewendete Zersetzungstemperatur betrug 370° C.

Zersetzung von hydrozimt-o-karbonsaurem Barium in einer Alkalischmelze.

In einer Alkalischmelze aus 6 Teilen Kaliumhydroxyd, 4 Teilen Natriumhydroxyd und 1,5 Teilen Wasser wurden 3 g hydrozimt-o-karbonsaures Barium zwei Stunden lang gehalten. Die Temperatur der Schmelze betrug 210 bis 220° C. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt, um etwa gebildetes α-Hydrindon zu entfernen. Dann wurde unter guter Eiskühlung angesäuert und wieder ausgeäthert. In die ätherische Lösung ging α-Hydrindon-2-karbonsäure und unzersetzte Hydrozimt-o-karbonsäure. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Natriumsulfat wurde der Äther in der Kälte abgedunstet und der Rückstand über Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Rückstand gab in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine schöne rot-violette Färbung. Beim Kochen der Lösung des Rückstandes in Wasser entstand α-Hydrindon, das als p-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen wurde. Diese Reaktion ist ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen von α-Hydrindon-2-karbonsäure, denn etwa bei der Alkalischmelze gebildetes α-Hydrindon war durch Ausäthern der wäßrigen Lösung der Schmelze vollständig entfernt worden.

Die Analyse des Rückstandes ergab:

5,392 mg Subst.	12,339 mg CO_2	2,463 mg H_2O
$C_{10}H_8O_3$ (α-Hydrindon-2-karbonsäure)	ber. 68,17% C	4,58% H
$C_{10}H_{10}O_4$ (Hydrozimt-o-karbonsäure)	ber. 61,83% C	5,20% H
	gef. 62,41% C	5,11% H

Die Verbrennungswerte zeigen, daß der Rückstand hauptsächlich aus Hydrozimt-o-karbonsäure bestand, doch ergibt der um 0,58% erhöhte C-Gehalt, daß daneben auch etwas α-Hydrindon-2-karbonsäure vorlag.

Die Alkalischmelze wurde bei 280° C wiederholt. Es hatte sich mehr α-Hydrindon-2-karbonsäure als bei 210 bis 220° C gebildet, denn bei einem Zusatz von Ferrichlorid war eine dunklere Färbung zu beobachten und nach dem Kochen hatte sich mehr α-Hydrindon gebildet.

VI. Zersetzung des Bariumacetates.

Darstellung von Bariumacetat.

60 g Eisessig wurden mit 100 g Bariumkarbonat und etwa Wasser gemischt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd beendet war. Das nicht umgesetzte Bariumkarbonat wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene gedampft. Der Rückstand wurde mit Äther behandelt, von diesem abfiltriert und im Vakuum-Trockenschrank bei 110° C getrocknet.

6,010 mg Subst. 1,252 mg H_2O 3,140 mg CO_2 4,543 mg Rst.

$C_2H_3O_2\text{—}\frac{Ba}{2}$ ber. 2,37% H 18,81% C
gef. 2,33% H 18,85% C

Zersetzung von Bariumacetat.

Die Zersetzung des Bariumacetates wurde in der gleichen Apparatur vorgenommen, wie die Zersetzung des Bariumadipinates (s. S. 29). In das eiserne Schiffchen wurden 20 g Bariumacetat eingewogen. Während ein gut getrockneter Stickstoffstrom übergeleitet wurde, wurde das Bariumacetat, um die letzten Spuren von Wasser zu beseitigen, 6 Stunden lang bei 250° C gehalten. Darauf wurde mit der Zersetzung des Salzes begonnen, die bei 430 bis 435° C eintrat. Neben Aceton entstanden am Anfang geringe Mengen brenzlich, süßlich riechender Nebenprodukte. Es waren 8 g Aceton, das sind 88% der Theorie, entstanden. Der Rückstand bestand aus Bariumkarbonat. Das Aceton wurde als p-Nitrophenylhydrazon und als Dinitrophenylhydrazon gekennzeichnet. Bestimmt wurde das Aceton titrimetrisch nach der Jodoform-Methode (siehe unten).

Wurde das Bariumacetat nicht bei 250° C von den letzten Spuren von Wasser befreit, so traten die Nebenprodukte schon bei tieferen Temperaturen (270 bis 280° C) auf. Eine eigentliche Zersetzung begann bei 430° C, wobei sich in der Hauptsache Aceton bildete.

Zersetzung eines Gemisches von Bariumacetat und Bariumoxyd.

In das Schiffchen wurden 15 g Bariumacetat und 15 g Bariumoxyd eingewogen und zusammen zersetzt. Es entwickelten sich keine flüssigen Zersetzungsprodukte. Der Rückstand war zum Teil verkohlt, in der Hauptsache bestand er aus Bariumkarbonat.

Zersetzung eines Gemisches von Bariumacetat und Kaliumhydroxyd.

Ein Gemisch von 15 g Bariumacetat und 15 g entwässertem Kaliumhydroxyd wurde erhitzt. Es entwickelte sich wieder Methan, während der Rückstand aus Karbonaten bestand und ziemlich stark verkohlt war.

Zersetzung von Bariumacetat in einem mit Chlorwasserstoff beladenen Stickstoffstrom.

Der Stickstoffstrom wurde, wie Seite 39 beschrieben, mit Chlorwasserstoff beladen und durch einen Destillierkolben mit Bariumacetat geleitet. Bei den angewendeten Versuchsbedingungen trat eine merkliche Zersetzung zu Aceton schon unter 300° C ein. Allerdings destillierte neben Aceton auch viel freie Essigsäure ab. Verlangsamte man die Strömungsgeschwindigkeit des durchgeleiteten Gasstromes, so veränderte sich das Verhältnis im Destillat derart, daß mehr Aceton neben weniger freier Essigsäure vorlag. Im besten Falle konnte das Verhältnis auf 4 : 1 zu Gunsten des Acetons gebracht werden.

VII. Zersetzung der freien Dikarbonsäuren.

1. Zersetzung von freier Adipinsäure:

Zersetzung im Glaskolben.

In einem Destillierkolben aus Jenaer Glas wurden 30 g Adipinsäure mit bewegter Flamme langsam erhitzt. Ein Thermometer tauchte in die Substanz ein. Bei etwa 290° C begann eine deutlich wahrnehmbare Zersetzung. Kohlendioxyd entwickelte sich und Cyklopentanon und Wasser destillierten ab. Cyklopentanon wurde als Semikarbazon gefällt (Fp. 205° C). und gewogen. Ausbeute an Cyklopentanon: als Semicarbazon gewogen: 26,5 g, das entspricht 15,3 g Cyklopentanon, das sind 88% der Theorie.

Neben Cyklopentanon lag im Destillat noch ein weiteres aliphatisches Keton vor, das bei der Oxydation aufdringlich nach Valeriansäure roch. Es handelte sich wohl um Dibutyl-Keton. Lackmuspapier wurde vom Destillat stark gerötet.

Zersetzung im Quarzkolben.

In einem Quarzkolben wurden 30 g Adipinsäure langsam erhitzt. Auch das in die Substanz eintauchende Thermometerende war von einem Quarzrohr umgeben. Eine deutlich wahrnehmbare Zersetzung begann erst bei 300° C. Die Adipinsäure hatte sich quanti-

tativ in Cyklopentanon, Wasser und Kohlendioxyd zersetzt. Das Cyklopentanon wurde als Semicarbazon gefällt und gewogen. Ausbeute: 29,7 g Semicarbazon, das sind 17,1 g Cyklopentanon. Die Ausbeute war mithin 98,8% der Theorie, also praktisch quantitativ.

Zersetzung im Bombenrohr.

3 g Adipinsäure wurden in ein Bombenrohr gegeben und 8 Stunden lang auf 280° C erhitzt. Beim Öffnen des Bombenrohrs entwich eine erhebliche Menge Kohlendioxyd. Es hatte sich Cyklopentanon gebildet, daneben waren auch Polymerisations- und Verharzungsprodukte festzustellen.

Zersetzung von Adipinsäure in konzentrierter Schwefelsäure.

20 g Adipinsäure wurden in 100 g konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler 3 Stunden lang auf 200° C gehalten. Bei dieser Temperatur verkohlte die Adipinsäure. Aus der erkalteten Lösung konnte mit Äther kein Cyklopentanon herausgezogen werden. Lediglich unveränderte Adipinsäure war in sehr geringer Menge zurückzugewinnen.

2. Zersetzung von Adipinsäure-mono-äthylester.

Adipinsäure-mono-äthylester.[40])

45 g Adipinsäure-äthylester (Darstellung s. S. 33) in 50 g abs. Alkohol wurden mit 100 g einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat, die durch Auflösen von 4,6 g metall. Natrium in 100 g abs. Alkohol gewonnen war, gemischt. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade zum Sieden gebracht. Dann ließ man während 15 Minuten ein Gemisch von 3,6 ccm Wasser und 10 ccm abs. Alkohol zufließen und kochte noch eine Stunde lang. Der Alkohol wurde dann im Vakuum verjagt und der poröse Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Mit Äther wurde neutraler Ester herausgezogen. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung wurde der saure Ester und die freie Adipinsäure ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Natriumsulfat wurde der Äther verjagt und der saure Ester im Vakuum abdestilliert. Kp. $_{14}$ mm 170° C. Ausbeute 13,5 g, das sind 35% der Theorie.

Zersetzung von Adipinsäure-mono-äthylester.

Der Ester wurde unter gewöhnlichem Druck bei 270 bis 280° C destilliert. Die ersten überdestillierenden Tropfen waren unzer-

40) M. E. Blaise u. A. Koehler: Bull. (4) 7, 215 (1910).

setzter Halbester. Zuletzt trat deutlicher Geruch nach Cyklopentanon-2-karbonsäure-äthylester auf. Eine Probe wurde mit Ferrichlorid stark blau gefärbt. Die Destillation wurde mit einem Zusatz von Bariumkarbonat wiederholt und sie hatte das gleiche Ergebnis.

3. Zersetzung von Azelainsäure.

Azelainsäure.

Azelainsäure wurde nach M. L. Maquenne[41]) durch die Oxydation der Ricinolsäure mit einer wäßrigen Kaliumpermanganat-Lösung gewonnen. Ricinolsäure wurde durch Verseifung von Ricinusöl hergestellt. Die zweimal umkristallisierte Säure schmolz bei 186° C.

Zersetzung der freien Azelainsäure im Quarzkolben.

8 g der Azelainsäure wurden in einem Quarzkolben erhitzt. Eine schwache Zersetzung begann bei 305° C, aber erst über 320° C begannen Tropfen überzudestillieren, wobei sich lebhaft Kohlendioxyd entwickelte. Das süßlich riechende, grün-gelb fluorescierende Destillat wog 4,85 g; es war stark sauer. Größtenteils hatte sich unter primärer Dekarboxylierung der Azelainsäure Oktylsäure (durch Ausfrieren: Fp. 20° C) gebildet. Das erwartete Cyklo-oktanon war nur in äußerst geringer Menge (max. etwa 30 mg) entstanden. Es konnte als Semicarbazon (Fp. 167° C) nachgewiesen werden. Neben Cyklooktanon hatten sich aliphatische Ketone gebildet, die mit anderen Ketonreagentien (wie Phenylhydrazin) aufgezeigt wurden.

Zersetzung von Azelainsäure im Bombenrohr.

3 g Azelainsäure wurden im Bombenrohr 8 Stunden lang auf 350° C erhitzt. Beim Öffnen des Bombenrohres entwich Kohlendioxyd. Es hatte sich ein gelb-grün fluorescierendes Öl gebildet, aus dem Ketone abgetrennt wurden. Ein bestimmtes Keton konnte nicht isoliert werden. Zum Teil hatten sich in der Bombe Polymerisations- und Verharzungsprodukte gebildet.

4. Zersetzung von Sebacinsäure.

Destillation der freien Sebacinsäure.

8 g Sebacinsäure wurden in einem Destillierkolben aus J.-Glas langsam erhitzt. Eine geringe Zersetzung unter Entwicklung von

41) M. L. Maquenne: Bull. (3) 21, 1061 (1899).

Kohlendioxyd begann bei 355 bis 360° C. Zum größten Teil aber destillierte bei dieser Temperatur unveränderte Sebacinsäure über. Im Destillat befanden sich auch Ketone (oder Aldehyde), denn Phenylhydrazin gab mit dem Destillat einen Niederschlag. Das Destillat hatte einen scharfen ketonartigen Geruch. Es war nicht möglich, ein bestimmtes Keton und besonders das erwartete Cyklononanon zu isolieren.

Die Destillation der freien Sebacinsäure wurde **unter vermindertem Druck** (150 mm) wiederholt. Eine geringe Zersetzung unter Abgabe von Kohlendioxyd begann schon bei 310 bis 320° C; aber auch hier destillierte hauptsächlich unzersetzte Sebacinsäure über, die aus dem Destillat zurückgewonnen wurde. Cyklononanon konnte nicht nachgewiesen werden.

Behandlung von Sebacinsäure mit sauren Kondensationsmitteln.

5 g Sebacinsäure und 5 g Phosphorpentoxyd wurden gemischt und in einem Destillierkolben erhitzt. Es entstand eine dunkel gefärbte verharzte Masse, die offenbar aus Phosphorylierungsprodukten der Sebacinsäure oder ihren Zersetzungsprodukten bestand. Kohlendioxyd hatte sich schon bei 250° C entwickelt, es war aber nichts abdestilliert. Eine Verbesserung der Ketonbildung war nicht zu erreichen.

5 g Sebacinsäure wurde mit 5 g geschmolzenem Zinkchlorid in einem Destillierkolben erhitzt. Es destillierten zwar zwei bis drei Tropfen eines Ketons ab (Phenylhydrazin gab einen Niederschlag), aber sonst war die Sebacinsäure im Kolben vollständig verharzt.

5 g Sebacinsäure wurden mit 50 g konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler 3 Stunden lang auf 230° C erwärmt. Die Sebacinsäure war stark verkohlt. Durch Ausäthern der abgekühlten und mit Wasser verdünnten Lösung war kein Cyklononanon zu gewinnen, es konnte nur Sebacinsäure zurückgewonnen werden.

5. Zersetzung von Hydrozimt-o-karbonsäure.

In einem Destillierkölbchen wurden 2 g Hydrozimt-o-karbonsäure erhitzt, während ein trockener Stickstoffstrom hindurchgeleitet wurde. Unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzte sich die Säure bei 300° bis 305° C zu α-Hydrindon und Wasser. Außer einem sehr geringen Rückstand von schwarz gefärbten Verharzungsprodukten, war die Zersetzung vollständig in Richtung der Ketonbildung gegangen. α-Hydrindon-2-karbonsäure war nicht zu fassen, da die freie β-Ketosäure sich bei den hohen Temperaturen augenblicklich in α-Hydrindon und Kohlendioxyd weiter zersetzt.

6. Zersetzung der Phenylglycin-o-karbonsäure.

10 g Phenylglycin-o-karbonsäure wurden in einem Destillierkölbchen erhitzt, während ein trockener Stickstoffstrom hindurchgeleitet wurde. Unter lebhafter Kohlendioxyd-Entwicklung destillierten bei 210 bis 215° C gelbe Tröpfchen aus Wasser und Indoxyl über. Der Rückstand war braun gefärbt und bestand aus Polymerisierungsprodukten des Indoxyls. An der Luft färbte sich der Rückstand unter Indigobildung blau. Indoxylsäure war nicht zu fassen.

7. Zersetzung der Thiosalicylsäure-S-essigsäure.

In einem Destillierkölbchen wurden 5 g der Säure in einem gut getrockneten Stickstoffstrom erhitzt. Die Säure begann gerade bei ca. 200° C zu schmelzen, als sich schon eine Kohlendioxyd-Entwicklung bemerkbar machte. Es waren neben Wasser auch einige Tropfen Oxythionaphten abdestilliert. Der größte Teil des Oxythionaphtens polymerisierte sich aber und blieb in dem Kolben zurück. Oxythionaphten-2-karbonsäure war nicht zu fassen.

VIII. Zersetzung von freier Essigsäure.

1. Zersetzung von Essigsäuredämpfen beim Durchleiten durch ein erwärmtes Rohr.

Apparatur.

Ein Stickstoffstrom, der mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet war, wurde durch Essigsäure geleitet, die auf dem Wasserbade auf 95° C erwärmt war. Der auf diese Weise mit Essigsäure beladene Stickstoffstrom wurde hierauf durch ein Glasrohr hindurchgeführt, das in einem elektrischen Ofen auf einer bestimmten Temperatur gehalten war. Nach dem Verlassen des Glasrohres wurde der Gasstrom durch einen ausgewogenen Kolben geleitet, der zum Teil mit Wasser gefüllt war. Auf diese Weise war es möglich, die Zersetzungsprodukte der Essigsäure quantitativ aufzufangen. Die Temperatur des Zersetzungsrohres wurde entweder durch ein Thermoelement (Nickel-Constantan) oder durch ein Quecksilber-Thermometer (bis 600° C) gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffstromes wurde folgendermaßen bestimmt: Nach dem Verlassen des Auffanggefäßes wurde der Gasstrom durch einen gut sitzenden Gummistopfen in eine mit Wasser gefüllte Flasche geleitet, die unten tubuliert war. Durch den Tubus war ein im Stopfen drehbares gebogenes Glasrohr gesteckt, das am anderen Ende zu einer Spitze ausgezogen war. Der eingeleitete Stickstoff drückt auf die Wasseroberfläche und verursacht auf diese

Weise, daß Wasser aus der Spitze des Glasrohres ausfließt. Es fließt eine genau gleiche Raummenge Wasser aus, wie Gas eingeleitet wird. Durch Messung der ausgeflossenen Wassermengen in bestimmten Zeiteinheiten kann man also das Volumen des durchgeleiteten Stickstoffes und damit die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes messen. Es sei noch bemerkt, daß die Spitze des Glasrohres mindestens in gleicher, wenn nicht in etwas größerer Höhe, als der Wasserspiegel in der Flasche, stehen muß. Durch diese Vorrichtung ist es möglich, auch sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten, die nicht mehr mit dem Rotamesser bestimmt werden können, zu messen.

Bestimmung des Acetons.

Das Aceton wurde meistens nach dem jodometrischen Verfahren von Messinger[42]) bestimmt. Zu einem abgemessenen Teil des Destillates, das mit Natronlauge alkalisch gemacht worden ist, wird eine bestimmte Menge n/10-Jodlösung gegeben und die Lösung 10 Minuten hingestellt. Aceton bildet in der alkalischen Lösung mit Jod Jodoform. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung angesäuert und das überschüssige freie Jod mit n/10-Thiosulfat-Lösung zurücktitriert. Zur Kontrolle wurde Aceton auch öfters nach der „Bisulfit-Methode" von A. Jolles[43]) bestimmt. Die auf Aceton zu untersuchende Lösung wird mit einem bestimmten Volumen n/5-Bisulfit-Lösung versetzt und 2 Tage aufgestellt. Bisulfit bildet mit Aceton eine Anlagerungsverbindung, die nicht mehr von Jod oxydiert wird. Diese Probe und eine mit dem gleichen Volumen Bisulfit-Lösung ausgeführte Blindprobe werden mit n/10-Jodlösung bis zum Stehenbleiben des Jods zurücktitriert. Aus der Differenz der bei der Acetonlösung und bei der Blindprobe verbrauchten Menge der Jod-Lösung ergibt sich die Acetonmenge. Die beiden Verfahren ergaben gut übereinstimmende Werte.

Zersetung von Essigsäuredämpfen bei verschiedenen Temperaturen und gleichen Strömungsgeschwindigkeiten.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffstromes war konstant 2 Liter in der Stunde. Die Temperaturen wurden bei jedem Versuch verändert. Die einzelnen Versuche liefen ungefähr 8 Stunden, in welcher Zeit ca. 2 g Essigsäure durchgeleitet war. Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus Abbildung 3 auf Seite 19 zu er-

42) J. Messinger: Ber. 21, 3366 (1888).
43) A. Jolles: Ber. 39, 1306 (1906).

sehen. (Das gefundene Aceton wurde auf die zu Aceton zersetzte Essigsäure umgerechnet.)

Zersetung von Essigsäuredämpfen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und gleicher Temperatur.

Die Temperatur des Zersetzungsrohres wurde konstant auf 350° C gehalten. Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden von 0,27 l/St. bis auf 5 l/St. verändert. Die Ergebnisse der Versuche sind aus der Abbildung 4 auf Seite 21 ersichtlich. Die Dauer der Versuche wurde von 2 bis 40 Stunden verändert, je nach den angewendeten Strömungsgeschwindigkeiten. Es wurde darauf geachtet, daß die jeweils zersetzte Essigsäure ungefähr 2 g betrug.

Zersetzung von Essigsäuredämpfen, die über Natriumkarbonat geleitet wurden.

Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2,25 l/St. wurde der Stickstoff-Essigsäure-Strom etwa 6 Stunden lang über Soda durch das Zersetzungsrohr geleitet. Das Rohr wurde auf einer Temperatur von 350° C gehalten. Insgesamt waren 1,875 g Essigsäure durch das Rohr durchgeleitet worden. Davon konnten im Destillat noch 0,009 g durch Titration mit n/10-Natronlauge gegen Phenolphtalein bestimmt werden. Der Rest hatte sich zu 0,891 g Aceton zersetzt; das ist eine Ausbeute von 98,5% der Theorie. Der Vergleichsversuch ohne Soda als Katalysator hatte bei derselben Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur eine Acetonausbeute von nur 10,2% ergeben.

Der Versuch wurde wiederholt, indem statt Soda Natriumacetat als Katalysator angewendet wurde. Die Acetonausbeute betrug, auf die Menge der durchgeleiteten Essigsäure bezogen, über 100%, da sich auch Natriumacetat zu Aceton zersetzt hatte.

2. Zersetzung von Essigsäure im Bombenrohr.

Bei den Versuchen wurden ca. 3 g Eisessig und mehrfach ca. 0,2 g Natriumacetat in das Bombenrohr eingewogen. Die Ausbeuten bei der Zersetzung mit und ohne Katalysatoren sind in der Tabelle 4 auf Seite 23 angegeben. Bei einigen längere Zeit andauernden Versuchen hatte sich Aceton zum Teil polymerisiert und konnte deshalb nicht mehr quantitativ bestimmt werden. In diesen Fällen sind die gefundenen Werte in der Tabelle in Klammern angeführt.

Zersetzung von Essigsäure im Quarzrohr.

0,526 g Eisessig wurden in ein Quarzrohr eingewogen, und das hierauf zugeschmolzene Quarzrohr 50 Stunden lang auf 450° C gehalten. Beim Öffnen entwich Kohlendioxyd. An Aceton hatte sich 0,091 g gebildet, das sind 35,8% der Theorie. Ein entsprechender Versuch mit einem Glasbombenrohr ergab eine Ausbeute an Aceton von nahezu 100%. (Es wurden 91% Aceton bestimmt, während der Rest polymerisiert war. An den Wänden des Glasbombenrohres hatten sich Verharzungsprodukte gebildet.)

3. Zersetzung von Essigsäureanhydrid.

3 g Essigsäureanhydrid wurde 30 Stunden lang im Bombenrohr auf 300° C gehalten. Nur zu einem sehr geringen Teil war Aceton entstanden; die Acetonausbeute war 0,008 g, das sind 0,46% d. Th. Zur Bestimmung des Acetons wurde die Bisulfit-Methode verwandt, da die Jodoform-Methode bei der Anwesenheit von Essigsäureanhydrid versagt. Im Bombenrohr hatten sich Verharzungsprodukte gebildet.

2 g Essigsäureanhydrid wurden mit 2 g Eisessig im Bombenrohr auf 300° C 30 Stunden lang gehalten. Die Ausbeute an Aceton war 0,022 g, das sind 1,05% der Theorie. Ein entsprechender Versuch mit Eisessig allein ergab eine Acetonausbeute von 0,57% der Theorie.

3 g Essigsäureanhydrid wurden mit 0,2 g Natriumacetat im Bombenrohr auf 300° C 30 Stunden lang gehalten. Die Ausbeute an Aceton war 0,153 g, das sind 8,6% der Theorie.

IX. Die Rückreaktion: Keton → Säure.

1. Darstellung von Essigsäure aus Aceton, Kohlendioxyd und Wasser.

Durch ein Zersetzungsrohr, das auf 350° C gehalten war, wurde ein mit Wasser- und Acetondampf beladener Kohlendioxydstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 l/St. geleitet. Dieser Strom wurde folgendermaßen hergestellt: Der Kohlendioxydstrom wurde durch ein T-Glasstück in zwei Teile zerlegt, von denen der eine durch auf 90° C erwärmtes Wasser, der andere durch auf 50° C erwärmtes Aceton geleitet wurde. Diese beiden mit Wasser- bezw mit Acetondampf beladenen Kohlendioxydströme wurden durch ein zweites T-Glasstück vereinigt und dann gemeinsam durch das Zersetzungsrohr geleitet. Durch Verändern der Temperaturen des Wassers und des Acetons, wie auch durch die Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit der beiden zerlegten Kohlendioxyd-

ströme war es möglich, ein günstiges Verhältnis zwischen der durchgeleiteten Menge von Wasser, Kohlendioxyd und Aceton zu erreichen. Das Destillat wurde in einem 500 ccm Erlenmeyerkolben aufgefangen. Um eine nachweisbare Menge von Essigsäure zu erhalten, wurde der Versuch 6 Tage lang durchgeführt, bis sich etwa 300 ccm Destillat angesammelt hatten.

Im Destillat befanden sich neben Aceton und Wasser geringe Mengen Essigsäure. Diese wurde mit Natronlauge überneutralisiert. (Zur genauen Neutralisation waren 14 ccm n/10-Natronlauge nötig, die 0,084 g Essigsäure entsprachen.) Aceton und Wasser wurden dann auf dem Wasserbade weggedampft. Als Rückstand blieb Natriumacetat, das durch die Kakodylreaktion (Erhitzen mit Arsenik) und durch die Eisenchloridreaktion (Rotfärbung) aufgezeigt wurde. Sicher bewiesen wurde die Bildung von Essigsäure durch die Überführung des eingedampften Rückstandes in Acetanilid[44]). Das Natriumacetat wurde mit der molekularen Menge von Anilinchlorhydrat verrieben, und das halbfeste Gemisch, das schon nach Acetanilid roch, wurde in einem Bombenrohr 3 Stunden lang bei 305° C gehalten. Acetanilid wurde dann aus Wasser umkristallisiert und getrocknet. Schmelzpunkt: 114° C, Mischschmelzpunkt: 113° C.

Der eben geschilderte Versuch wurde in der Weise wiederholt, daß in das Rohr Natriumkarbonat als Katalysator gegeben wurde. Die Ausbeute an Essigsäure war bei den gleichen Versuchsanordnungen und der gleichen Versuchsdauer um einen geringen Betrag größer. Zur Neutralisation der gebildeten Essigsäure waren 16,4 ccm n/10-Natronlauge gebraucht worden, die 0,0985 g Essigsäure entsprechen.

2. Darstellung von Adipinsäure aus Cyklopentanon, Kohlendioxyd und Wasser.

In ein Bombenrohr wurden 1,4 g Cyklopentanon und 1,4 g Natriumbikarbonat gegeben. Ein kleines Reagenzgläschen, in das 1,0 g Eisessig eingewogen war, wurde vorsichtig in das Bombenrohr eingeführt. Das zugeschmolzene Bombenrohr wurde einen Tag lang auf 330° C gehalten. Aus Essigsäure und Natriumbikarbonat bildete sich Kohlendioxyd, Wasser und Natriumacetat. Das Kohlendioxyd und das Wasser hatten mit Cyklopentanon in geringen Mengen Adipinsäure gebildet.

Beim Öffnen des Bombenrohres entwich das nicht umgesetzte Kohlendioxyd. Ein Teil des Cyklopentanons hatte sich unter Schwarzfärbung polymerisiert. Der Bombeninhalt wurde in Natron-

44) F. L. Dunlap: Journ. Chem. Soc. 24, 716 (1902).

lauge zum Teil gelöst und die Ketone (Cyklopentanton und Aceton, das sich aus Natriumacetat gebildet hatte) mit Äther extrahiert. Die wäßrige alkalische Lösung wurde angesäuert und die entstandene Adipinsäure ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Natriumsulfat wurde der Äther abgedunstet und die Adipinsäure aus wenig Toluol umkristallisiert. Die Adipinsäure wurde unter einer Mikro-Schmelzpunktsapparatur untersucht und konnte dabei sicher erkannt werden. Schmelzpunkt der Adipinsäure: 151° C. Gefunden: 147° C. Für eine gewöhnliche Schmelzpunktbestimmung war die erhaltene Menge Adipinsäure zu gering.

Zusammenfassung.

1. Die thermische Zersetzung der Salze organischer Säuren zu Ketonen verläuft in mindestens zwei Reaktionsstufen. Es entsteht ein β-ketosaures Salz als Zwischenprodukt, welches in einigen Fällen gefaßt werden kann. Bei der trockenen Destillation von Bariumadipinat konnte cyklopentanon-2-karbonsaures Barium auch durch ein Abschreckverfahren nachgewiesen werden.

Aus Karbonsäuren, die ein tertiär gebundenes α-Kohlenstoffatom besitzen, können sich keine Ketone bilden.

2. Die thermische Zersetzung von freien Karbonsäuren führt gleichfalls zu den Ketonen. Hier bildet sich freie β-Ketosäure als Zwischenprodukt.

3. Metallionen beschleunigen katalytisch die Zersetzung der freien Säuren.

4. Die Kondensation der freien Säuren kann durch saure Kondensationsmittel, wie durch Anhydride, begünstigt werden.

5. Die Höhe der Zersetzungstemperatur bezw. die Größe der zur Zersetzung notwendigen Wärmeenergie erklärt sich aus der außerordentlich großen Bildungswärme der β-Ketosäuren, die bei der Umsetzung den freien Säuren zugeführt werden muß.

6. Die Ausbeute an Aceton bei der Zersetzung der freien Essigsäure ist von der Reaktionsdauer und der angewendeten Versuchstemperatur abhängig.

7. Die Reaktion — Säure $\rightleftarrows$ Keton — ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Rückreaktion findet nur in einem geringen Umfang statt, so daß das Gleichgewicht bei den hohen Temperaturen nach der Seite der Ketonbildung hin verschoben ist.

8. Die aromatischen Säuren nehmen bei der Zersetzung eine Sonderstellung ein, da sie Ketone bilden, trotzdem die Karboxylgruppe an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom steht.

Lebenslauf.

Ich bin am 18. September 1915 als Sohn des Oberlandesgerichtsrats Curt Paschke und seiner Ehefrau Gertrud geb. Reichmann in Beuthen O/S geboren. Bis Ende 1919 lebte ich in Posen und seit dieser Zeit in Breslau, wohin mein Vater dienstlich versetzt war. Ich besuchte in Breslau die Gerhart Hauptmann Oberrealschule, an der ich Ostern 1933 die Reifeprüfung bestand. Im Sommersemester 1933 studierte ich in Graz und vom Wintersemester 1933/34 ab an der Friedrich Wilhelm Universität in Breslau Chemie. Das erste Verbandsexamen legte ich am 25. Juni 1936, das zweite am 26. Mai 1937 ab. Hierauf war ich unter Leitung von Herrn Dozent, Dipl.ing. Dr. habil. O. Neunhöffer mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

An dieser Stelle möchte ich nochmals Herrn Dozenten, Dipl.ing. Dr. O. Neunhöffer herzlichst für seine Anregungen und Ratschläge danken, mit denen er mich bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit förderte.